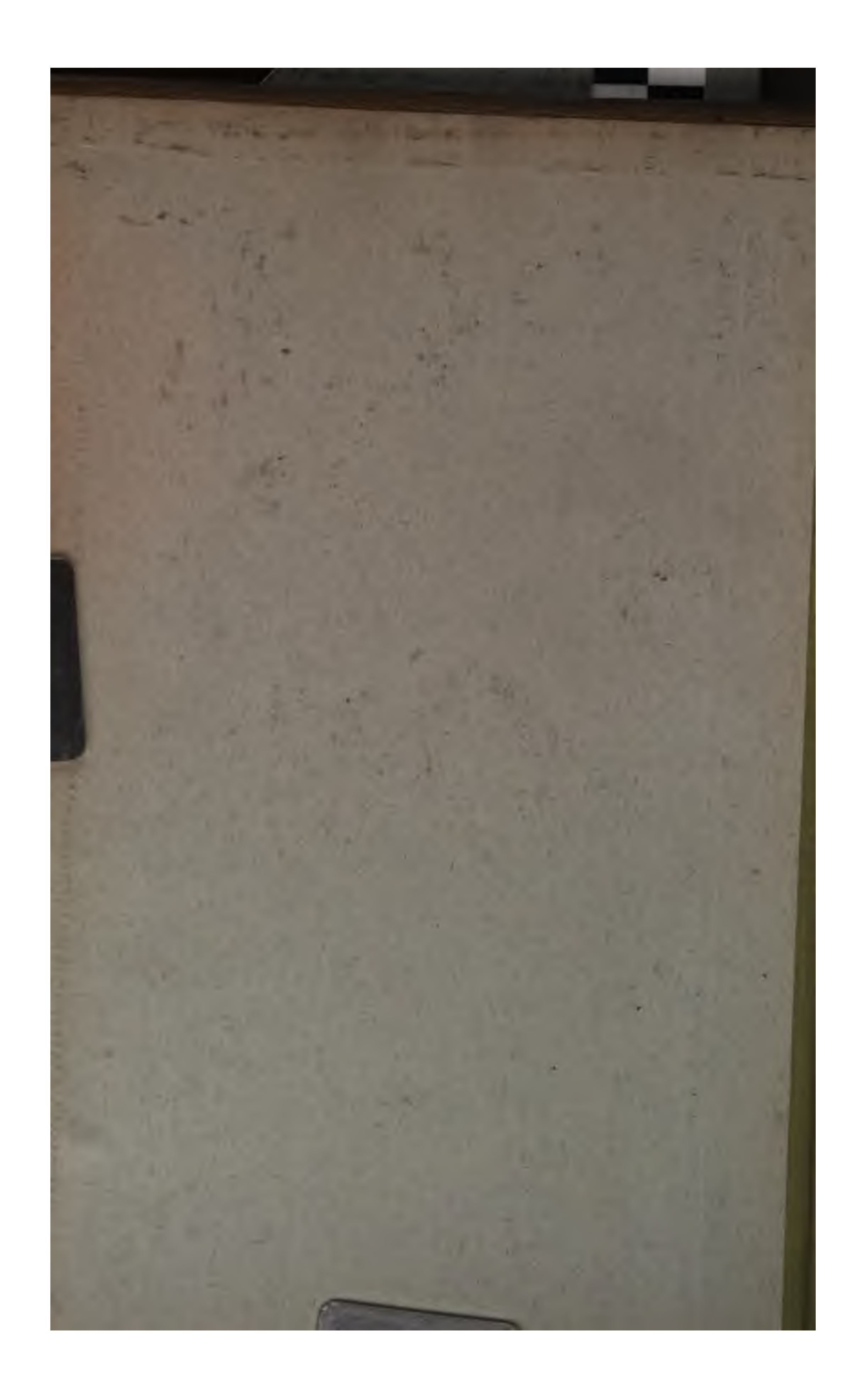


ARCH LIBRARIES
06639629 6









LÖSLICHKEIT

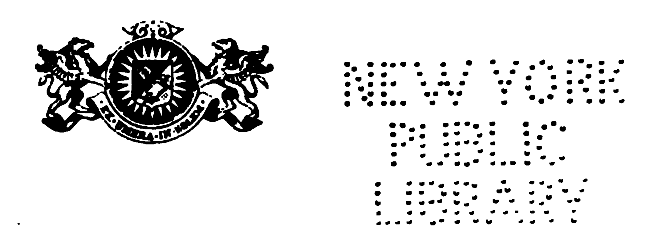
UND

LÖSLICHKEITSBEEINFLUSSUNG

VON

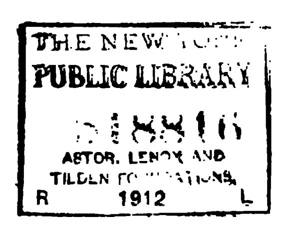
DR. V. ROTHMUND
A. O. PROFESSOR AN DER DEUTSCHEN UNIVERSITÄT IN PRAG

MIT 65 FIGUREN



LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
1907

T.



Spamersche Buchdruckerei in Leipzig-R.

Vorwort.

Bei der Abfassung des vorliegenden Bandes des „Handbuches der angewandten physikalischen Chemie“ war ich nicht in der glücklichen Lage wie die Verfasser mehrerer der anderen Bände, auf eine enge Wechselbeziehung zwischen Technik und Theorie hinweisen und an einer Reihe von Beispielen zeigen zu können, eine wie große Förderung die erstere der letzteren verdankt.

Freilich sind die technischen Prozesse, bei denen Fragen der Löslichkeit von Wichtigkeit sind, zahlreich genug; aber teils sind die betreffenden Aufgaben so einfacher Natur, daß eine eingehende theoretische Diskussion nicht erforderlich erscheint; in anderen Fällen aber ist wieder die Durcharbeitung der theoretischen Seite nicht so weit gediehen, daß sie der Technik unmittelbaren Nutzen bieten könnte.

Aber ich glaube, daß hierin in nächster Zeit ein Umschwung zu erwarten ist und daß man auf diesem Gebiete von einem Entgegenarbeiten von beiden Seiten her, wie es auf dem Gebiete der Elektrochemie so große Erfolge gezeitigt hat, viel erhoffen kann. In dieser Zuversicht habe ich die Bearbeitung dieses Gebietes von der theoretischen Seite unternommen und hoffe, daß die hier mitgeteilten allgemeinen Resultate schon zahlreich genug sind, um der Technik manche Förderung zu bringen, und daß dann auch umgekehrt die wissenschaftliche Forschung von einer Anwendung und Prüfung ihrer Resultate manche Anregung und Förderung erwarten darf.

Wenn man das Gebiet der Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung überblickt, so läßt sich freilich nicht bestreiten, daß noch ein weiter Weg zurückzulegen sein wird, bis sich alles in so einheitlicher Weise wie etwa die Elektrochemie wird aufbauen lassen. Es ist daher bei der Behandlung der Löslichkeitsfragen nicht zu umgehen, häufig Tatsachen aufzuzählen, ohne sie durch die Theorie miteinander verknüpfen zu können.

Freilich habe ich es nicht für zweckdienlich gehalten, sorgfältig jede einzelne Tatsache zu registrieren oder auf jeden einzelnen technischen Prozeß, bei dem Löslichkeitsfragen eine Rolle spielen, hinzuweisen, sondern ich habe mir vorgenommen, nach Möglichkeit allgemeine Gesichtspunkte zu suchen und die vorhandenen Ergebnisse nach denselben zu ordnen; denn ich glaube den Hauptzweck dieses Handbuches darin zu sehen, daß dem Techniker die Möglichkeit geboten wird, sich über den wissenschaftlichen Stand einer Frage zu orientieren und daraus die Nutzanwendung auf seine spezielle Aufgabe zu ziehen.

Speziell in einem Kapitel, das von dem Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit handelt, habe ich es nicht vermeiden können, etwas weiter in das Gebiet der Thermodynamik einzudringen, als auf den ersten Blick dem Zweck des Buches angemessen erscheinen könnte. Es war dies jedoch unerläßlich, wenn ich die Frage nach der allgemeinen Form der Löslichkeitskurve exakt diskutieren wollte. Eine vollkommen befriedigende Darstellung derselben hat meiner Ansicht nach bisher gefehlt; entweder ist man von vornherein von den nur für verdünnte Lösungen geltenden Voraussetzungen ausgegangen oder man ist zu Formeln gelangt, in welchen sich mehrere unbestimmte und experimentell nicht unmittelbar bestimmbare Konstanten vorfinden. Für die allgemeine Behandlung der Löslichkeitskurve habe ich es daher für das zweckmäßigste gehalten, auf die von VAN DER WAALS abgeleitete Gleichung zurückzugehen, welche ohne Einschränkung gültig ist und außer der Lösungswärme nur noch die Dampfdrucke, also lauter experimentell unmittelbar bestimmbare, wenn auch in vielen Fällen noch nicht bestimmte Größen enthält.

Doch habe ich zuerst die nur für verdünnte Lösungen geltenden Gleichungen angeführt in der Überzeugung, daß es sehr unzweckmäßig wäre, auf die großartige Vereinfachung zu verzichten, welche dadurch zu erzielen ist.

Es sind in neuerer Zeit wieder häufig Angriffe gegen das Prinzip gemacht worden, die Theorie der verdünnten Lösungen in den Vordergrund zu stellen, wie ich glaube, sehr mit Unrecht. Denn wenn man dies nicht tut, muß man von Anfang an mit Gleichungen operieren, die eine Reihe von meistens nicht genau bekannten und jedenfalls für die einzelnen Stoffe verschiedenen Konstanten enthalten. Geht man dagegen von den verdünnten Lösungen aus, so fällt zunächst, wie auch bei den Gasen, das Individuelle der einzelnen Substanzen vollkommen weg, und daraus ergibt sich eine großartige Vereinfachung und Übersichtlichkeit der theoretischen Behandlung. Wenn auch die Frage noch nicht allgemein entschieden ist, von welchem Konzentrationsgrade an man eine Lösung als ideal verdünnt ansehen darf, so kann man doch immer an den für verdünnte Lösungen abgeleiteten Sätzen einen Anhaltspunkt für den weiteren Verlauf, auch im Gebiete höherer Konzentration, gewinnen; hat man doch in der letzten Zeit häufig Fälle gefunden, in denen auch in hochkonzentrierten die einfachen, sonst nur bei verdünnten Lösungen beobachteten Gesetzmäßigkeiten Geltung haben.

Es ist nicht leicht, das Gebiet der Löslichkeit scharf abzugrenzen. Man könnte auch die festen Lösungen hereinziehen; man könnte, da man ja Gasmischungen auch wieder als Lösungen ansehen darf, beinahe das ganze Gebiet der heterogenen Gleichgewichte unter dem Begriff der Löslichkeit subsummieren. So weit bin ich jedoch nicht gegangen; ich habe die festen Lösungen von der Behandlung ausgeschlossen, zunächst weil das experimentelle Material hierüber unbefriedigend ist und speziell über die Frage der Löslichkeit außerordentlich wenig bekannt ist; was davon genau untersucht und technisch wichtig ist, sind die Metallegierungen, und diesen

soll ja ein eigener Band dieses Handbuches gewidmet werden. — Auch die gasförmigen Mischungen habe ich ausgeschlossen und somit nur flüssige Lösungen behandelt.

Soweit es sich um Gleichgewichtserscheinungen handelt, habe ich in den dieses Gebiet betreffenden Kapiteln des „Lehrbuches der allgemeinen Chemie" von W. OSTWALD und der „heterogenen Gleichgewichte" von H. W. B. ROOZEBOOM wertvolle Vorarbeiten gehabt. Auf anderen Gebieten dagegen, z. B. bei der Auflösungsgeschwindigkeit und zum großen Teil auch bei der Löslichkeitsbeeinflussung, lag eine zusammenfassende Darstellung bisher nicht vor. Für das experimentelle Material und die Literatur war mir das von W. MEYERHOFFER kurz vor seinem Tode bearbeitete Kapitel in den LANDOLT-BÖRNSTEINschen Tabellen[1]) von großem Werte. Viele Zahlen und Kurven sind diesem Werke entnommen. — Bei der Bearbeitung der kritischen Lösungstemperatur und ihrer Veränderung durch Zusätze konnte ich die Resultate der von Herrn Dr. J. TIMMERMANS in meinem Laboratorium ausgeführten, noch nicht veröffentlichten Arbeit verwerten. Hierfür, wie auch für manchen anderen wertvollen Hinweis, bin ich ihm sehr zu Dank verpflichtet.

[1]) Berlin 1905, 2. Aufl. bei Springer.

Prag, Dezember 1906.

Viktor Rothmund.



Inhaltsverzeichnis.

Kapitel VI.

Kapitel VII.

Kapitel VIII.

Kapitel IX.

Kapitel X.

Kapitel I.

Allgemeines.

Wenn ein fester Stoff mit einer Flüssigkeit in Berührung gebracht wird, so nimmt die letztere eine zuweilen sehr große, unter Umständen aber auch unmerklich kleine Menge desselben auf; es entsteht ein homogenes Gemisch beider Stoffe, eine Lösung. Dieser Vorgang kommt aber zum Stillstand, sobald der Gehalt der Lösung an dem festen Stoffe einen gewissen Wert erreicht hat. Diesen Wert der Konzentration, bei dem Lösung mit einem Überschusse des festen Stoffes im Gleichgewicht steht, bezeichnet man als die Löslichkeit desselben in dem betreffenden Lösungsmittel.

Die Löslichkeit hängt außer von der Natur des zu lösenden Stoffes und des Lösungsmittels nur von der Temperatur ab und, wenn auch meistens in viel geringerem Grade, von dem Druck: sie ist jedoch unabhängig von den Mengen der beiden Bestandteile, was schon in der ersten systematischen Untersuchung über die Löslichkeit, die wir GAY-LUSSAC[1]) verdanken, ausgesprochen und experimentell bewiesen wurde. In dieser Arbeit wurde auch zuerst der Nachweis erbracht, daß es sich bei diesem Vorgang um ein wahres Gleichgewicht handelt; denn wenn man von dem festen Stoff und dem reinen Lösungsmittel ausgeht und sie miteinander in Berührung läßt, solange sich noch etwas löst, so kommt man schließlich zu der gleichen Konzentration, wie wenn man von einer z. B. durch Erwärmen hergestellten Lösung höherer Konzentration ausgeht und aus dieser den festen Stoff auskristallisieren läßt, vorausgesetzt, daß man in beiden Fällen den Versuch so lange fortsetzt, bis eine weitere Änderung der Konzentration nicht mehr stattfindet. Eine derartige Erreichbarkeit eines Zustandes von zwei Seiten ist aber immer ein sicheres Kennzeichen dafür, daß man es mit einem Gleichgewichtszustand zu tun hat.

Eine naheliegende Erweiterung des Begriffes der Löslichkeit ergibt sich dadurch, daß man auch Gase oder eine zweite Flüssigkeit als zu lösende Stoffe betrachten kann. Bei Gasen ist es ohne weiteres klar, daß man unter Löslichkeit ebenfalls die Konzentration der Lösung im Gleichgewicht mit einem Überschuß des Gases zu verstehen hat. Bei Flüssigkeiten gilt dasselbe, aber man kann nur dann von einer Löslichkeit sprechen, wenn sie, wie z. B. Wasser und Äther nicht in allen Verhältnissen mischbar sind, während z. B. bei Wasser und Alkohol, die nie zwei im Gleichgewicht miteinander stehende flüssige Schichten verschiedener Zusammensetzung bilden können, der Begriff der Löslichkeit seinen Sinn verliert.

Endlich kann man den Begriff der Löslichkeit auch noch nach einer anderen Seite ausdehnen, indem man ihn auf gasförmige oder feste Lösungen anwendet. Da man natürlich berechtigt ist, ein Gemenge von zwei Gasen als eine Lösung

---

[1]) Ann. chim. phys. 11, 296 (1819).

des einen in dem anderen anzusehen, so kann man z. B. auch von der Löslichkeit eines festen Stoffes oder einer Flüssigkeit in einem Gase sprechen und kann die Tatsache, daß Jod in einem mit stark komprimierter Kohlensäure gefüllten Raum leichter verdampft, als im leeren Raum[1], auch dadurch ausdrücken, daß man von einer Löslichkeit des Jods in der gasförmigen Kohlensäure spricht. Solche Erscheinungen treten aber nur bei sehr hohen Drucken auf, während ein verdünntes Gas, dem Daltonschen Gesetz entsprechend, keinen Einfluß auf den Partialdruck eines zweiten Gases ausübt. Daher sind sie relativ selten und auch nicht sehr gut untersucht.

Das gleiche gilt für feste Lösungen. Dieser Begriff ist von VAN'T HOFF[2]) eingeführt worden. Es haben nämlich eine Anzahl von Stoffen die Fähigkeit auch im festen Zustand homogene Gemische von unbestimmter Zusammensetzung zu bilden, wofür die isomorphen Mischungen, ferner die Lösungen des Kohlenstoffes in Metallen und die Mischkristalle von Chlorammonium und Ferrichlorid[3]) Beispiele sind. Man muß derartige Gemische, da sie wenigstens innerhalb gewisser Grenzen in beliebigen Verhältnissen sich bilden können, wodurch sie sich von chemischen Verbindungen unterscheiden, ebenfalls als Lösungen bezeichnen und kann daher auch hier nach der Löslichkeit, d. h. nach der Konzentration, welche im Gleichgewicht mit einem Überschuß des zweiten festen Stoffes sich einstellt, fragen. Doch ist die Fähigkeit zur Bildung von solchen festen Lösungen eine sehr viel beschränktere, als von flüssigen Lösungen; meistens wird sie nur bei einander chemisch nahestehenden Substanzen beobachtet. Die experimentelle Untersuchung dieser Vorgänge begegnet großen Schwierigkeiten, da innerhalb eines festen Stoffes der Ausgleich von Konzentrationsunterschieden mit außerordentlicher Langsamkeit erfolgt. Daher ist auch ihre Untersuchung bisher noch nicht weit gediehen.

In der vorliegenden Schrift werde ich mich auf die flüssigen Lösungen beschränken, bei denen allein zurzeit über die Löslichkeit Näheres bekannt ist.

Eine Lösung, die im Gleichgewicht mit einem Überschuß des aufzulösenden Stoffes steht, nennt man gesättigt; eine Lösung, die in Berührung mit dem aufzulösenden Stoff etwas von ihm aufnimmt, heißt ungesättigt; eine solche, aus welcher sich bei Anwesenheit des gelösten Stoffes etwas von demselben abscheidet, heißt übersättigt[4]).

Man pflegt die beiden Bestandteile, aus welchen sich die Lösung zusammensetzt, zu unterscheiden als das „Lösungsmittel" und den „gelösten Stoff". Zunächst ist klar, daß in einer Lösung an sich beide Bestandteile vollkommen gleichwertig sind und also eine derartige Unterscheidung ganz willkürlich ist. Anders liegt jedoch die Sache, wenn von gesättigten Lösungen fester Stoffe die Rede ist. Dann bezeichnet man denjenigen von den beiden Bestandteilen der Lösung, der neben der Lösung in festem Zustand vorhanden ist, als den gelösten Stoff oder auch als den Bodenkörper. Der zweite, nur in flüssiger Form vorliegende Bestandteil ist dann als Lösungsmittel anzusprechen. Freilich kommt man damit manchmal in Widerspruch mit der bei verdünnten Lösungen üblichen Bezeichnungsweise. Dort nennt man nämlich den in überwiegender

1) CAILLETET und COLLARDEAU, C. R. 108. 1280 (1889).

2) Zeitschr. f. phys. Chem. 5. 322 (1890).

3) H. W. B. ROOZEBOOM, Zeitschr. f. phys. Chem. 10. 145 (1892); E. C. J. MOHR, ebenda 27. 193 (1898).

4) Gelegentlich findet man statt der Ausdrücke „gesättigt" und „ungesättigt" auch die Worte „konzentriert" und „verdünnt" gebraucht. Diese Ausdrucksweise muß aber als unzulässig und irreführend bezeichnet werden, da diese Worte sonst zur Bezeichnung eines hohen oder geringen Gehaltes der Lösung verwendet werden, was mit dem Sättigungszustand an sich gar nichts zu tun hat. So ist eine gesättigte Lösung von Chlorsilber gewiß nicht als konzentriert zu bezeichnen und andererseits kann eine Lösung z. B. von Chlormagnesium sehr konzentriert, aber doch ungesättigt sein.

Menge anwesenden Stoff das Lösungsmittel. In der vorliegenden Schrift werden beide Ausdrücke stets in dem zuerst angegebenen Sinne gebraucht werden.

Andere Verhältnisse liegen jedoch vor bei den Lösungen von Flüssigkeiten oder Gasen und von festen Körpern, die, wie die Hydrate der Salze, eine Verbindung der beiden Stoffe sind. Da die Löslichkeit von Flüssigkeiten immer eine gegenseitige ist und daher in beiden flüssigen Phasen jeder der beiden Bestandteile vorhanden ist, so ist gar kein Grund, den einen vor dem anderen zu bevorzugen. Das gleiche gilt für Gase, da ja auch in diesem Falle die beiden Bestandteile sowohl in der gasförmigen, als in der flüssigen Phase enthalten sind, und für die festen Verbindungen der beiden Bestandteile, wie die Hydrate. In diesen Fällen bleibt es einer ganz willkürlichen Festsetzung überlassen, was man als Lösungsmittel, was als gelösten Stoff bezeichnet. Es ist üblich, bei wässerigen Lösungen das Wasser als Lösungsmittel zu rechnen und den anderen Stoff als gelösten Bestandteil und dementsprechend die Löslichkeit durch die Konzentration des letzteren auszudrücken.

Zu dem Begriff der Löslichkeit oder Sättigung sind nun noch einige weitere Bemerkungen zu machen. Vor allem ist zu beachten, daß man als Löslichkeit nicht die höchste Konzentration ansprechen darf, welche die Lösung überhaupt bei der betreffenden Temperatur und dem betreffenden Drucke annehmen kann; denn dieser Wert ist überhaupt kein bestimmter, solange nicht ein Überschuß des aufzulösenden Stoffes anwesend ist, was im nächsten Kapitel, das der Besprechung der Übersättigungserscheinungen gewidmet ist, ausführlicher erörtert werden wird. Ferner darf der mit der Lösung im Gleichgewicht stehende Stoff nicht in allzu feiner Verteilung vorliegen; denn wenn dessen Korngröße unter etwa $2\,\mu$ sinkt, ist die Löslichkeit ebenfalls nicht mehr eindeutig bestimmt, sondern hängt von dem Grade der Verteilung ab, worüber im 7. Kapitel das Nähere angegeben werden soll.

Die obige Definition enthält aber noch eine weitere Unbestimmtheit, da verschiedene Zählungen der Konzentration möglich und üblich sind. Dementsprechend sind auch die folgenden verschiedenen Arten die Löslichkeit zu definieren möglich:

1. als die in der Gewichtseinheit der Lösung enthaltene Gewichtsmenge des gelösten Stoffes,

2. entsprechend der Konzentrationszählung nach Raoult als die in der Gewichtseinheit des Lösungsmittels enthaltene Gewichtsmenge des gelösten Stoffes,

3. entsprechend der Konzentrationszählung nach Arrhenius als die in der Volumeneinheit enthaltene Gewichtsmenge des gelösten Stoffes (Raumlöslichkeit).

Bezeichnet man diese drei Größen mit S_1, S_2, S_3, und mit δ das spezifische Gewicht der Lösung, so erhält man

$$S_1 = \frac{S_2}{1 + S_2} = \frac{S_3}{\delta}.$$

Um bequemere Zahlen zu erhalten, multipliziert man diese Werte in der Regel mit 100, so daß man den Gehalt der Lösung ausdrückt in Gewichtsprozenten der ganzen Menge der Lösung oder des Lösungsmittels oder endlich durch die in 100 Volumeneinheiten enthaltene Gewichtsmenge.

Für sehr verdünnte Lösungen werden die beiden ersten Werte identisch, für sehr verdünnte wässerige Lösungen, bei denen man δ sehr nahe $= 1$ setzen kann, fällt auch der dritte mit den beiden ersten zusammen. In konzentrierteren Lösungen dagegen sind die drei Werte sehr erheblich verschieden. Wir werden im folgenden, wenn nichts anderes bemerkt wird, der ersten der genannten Definitionen entsprechend, als Löslichkeit die in 100 g Lösung enthaltene Gewichtsmenge der gelösten Substanz bezeichnen.

Diese Art, die Löslichkeit zu definieren, hat vor der zweiten den Vorzug einer größeren Symmetrie in bezug auf die beiden Bestandteile der Lösung,

ferner aber namentlich auch den Vorteil, daß der so definierte Wert der Löslichkeit nicht = ∞ wie bei der zweiten Definition, sondern = 100 wird, wenn der gelöste Stoff allein vorliegt, daß also eine Darstellung der Vorgänge, die sich über das ganze Konzentrationsgebiet erstreckt, möglich ist.

Theoretisch würde zwar wahrscheinlich die Definition der Konzentration und demnach auch der Löslichkeit nach dem Volumen den Vorzug verdienen [1]), doch ergeben die meisten Bestimmungsmethoden die Löslichkeit nach dem Gewicht, woraus dann die erstere nur beim Bekanntsein des spezifischen Gewichtes der gesättigten Lösung berechenbar ist.

In vielen Fällen ist es rationeller, die Löslichkeit auf molekulare Mengen des gelösten Stoffes zu beziehen. Die molekulare Löslichkeit kann sofort berechnet werden durch Division der Löslichkeit mit dem Molekulargewicht des gelösten Stoffes.

Manchmal bezieht man auch die Löslichkeit statt auf Gewichts- oder Volumenteile der Lösung auf Mole der letzteren, drückt sie also aus durch den sogenannten Molenbruch der gesättigten Lösung, d. h. das Verhältnis der Mole des gelösten Stoffes zu der Gesamtzahl der in der Lösung enthaltenen Mole. So zweckmäßig diese Art zu rechnen in anderen Fällen sein mag, wo es auf die Molekulargewichte im Dampfzustand ankommt, also z. B. bei Dampfdruckmessungen, so wenig eignet sie sich in der Regel für unseren Fall, da man über das Molekulargewicht gerade des wichtigsten Lösungsmittels, des Wassers, im flüssigen Zustande gegenwärtig noch nichts Bestimmtes weiß.

---

[1]) Vgl. darüber R. Abegg, Zeitschr. f. phys. Chem. **15**, 248 (1894).

Kapitel II.

Übersättigung.

Im Jahre 1795 wurde von J. T. LOWITZ[1]) die wichtige Beobachtung mitgeteilt, daß eine Lösung unter Umständen mehr von dem gelösten Stoff enthalten kann als im Sättigungszustand, daß sie übersättigt sein kann. Stellt man sich von einem bei höherer Temperatur leichter als bei tieferer löslichen Stoff, wie etwa Glaubersalz, in der Wärme eine Lösung her und kühlt sie dann ab, so tritt nicht immer, wie man erwarten könnte, beim Durchgang durch die Temperatur, für die sie gesättigt ist, eine Abscheidung des festen Salzes ein, sondern es gelingt sehr häufig, die Lösung sehr weit unter diese Temperatur abzukühlen und auf diese Weise zu sehr erheblich höheren Konzentrationen zu gelangen, als dem Sättigungszustand entspricht. Bei Stoffen, deren Löslichkeit mit der Temperatur abnimmt, gelingt das gleiche durch Erwärmen einer gesättigten Lösung. Sobald aber ein Kristall des gelösten Salzes eingeführt wird, hebt dieser die Übersättigung auf und die Konzentration der Lösung nimmt dann einen bei gegebener Temperatur ganz bestimmten, von den vorausgehenden Zuständen, insbesondere dem Grad der Übersättigung unabhängigen Wert an, wie ja unmittelbar aus der Definition der Löslichkeit als der im Gleichgewichte mit dem zu lösenden Stoffe bestehenden Konzentration folgt. Deshalb mußte oben bei der Definition der Löslichkeit die Bedingung beigefügt werden, daß der feste Körper neben der Lösung als solcher vorhanden ist. Im anderen Falle ist die maximale Menge, welche die Lösung aufnehmen kann, oft sehr erheblich größer, als der Löslichkeit entspricht.

Die Erscheinung der Übersättigung ist nicht auf Lösungen fester Stoffe beschränkt. Auch bei Gasen hat man sie vielfach beobachtet, dagegen ist sie bei den Lösungen von Flüssigkeiten bisher nicht mit Sicherheit nachgewiesen worden.

Das volle Verständnis der Übersättigungserscheinungen wurde lange Zeit dadurch erschwert, daß man sich vorstellte, die Lösung erfahre, wenn ihre Konzentration durch den Sättigungspunkt hindurchgeht, irgend eine Veränderung. Es ist dies aber nicht der Fall. So ist z. B. für die elektrische Leitfähigkeit nachgewiesen[2]), daß sie sich ganz regelmäßig mit der Konzentration ändert, wenn dieselbe den Wert der Löslichkeit überschreitet. Das gleiche gilt für andere Eigenschaften der Lösung. Der Sättigungspunkt ist eben die Konzentration der Lösung im Gleichgewicht mit dem betreffenden festen Stoff, aber kein besonderer Punkt der Lösung. Mit voller Deutlichkeit ist dies zuerst von W. OSTWALD[3]) (1883) und dann von H. W. B. ROOZEBOOM[4]) (1889) ausgesprochen worden.

---

[1]) CRELLs chem. Ann. 1795, 1, 3. — Die Geschichte der Übersättigungserscheinungen ist ausführlich beschrieben von W. OSTWALD im Lehrb. d. allg. Chem. (2. Aufl.) II, **2**, 705—785.

[2]) KOHLRAUSCH, Wied. Ann. **6**, 28 (1879); C. HEIM, Wied. Ann. **27**, 643 (1886).

[3]) Lehrb. d. allg. Chem. (1. Aufl.) II.

[4]) Rec. trav. chim. **8**, 30—35 (1889).

Aus dieser Auffassung folgt sofort, daß zur Bestimmung der Sättigung oder Übersättigung auch noch die Angabe notwendig ist, in welcher Form sich der Bodenkörper befindet, wo unter Form verschiedene Aggregatzustände, verschiedene physikalische Isomere, verschiedene Hydrate usw. verstanden sind. Die Löslichkeit jeder dieser Formen ist wie jede Eigenschaft im allgemeinen von derjenigen der anderen verschieden und daher kommt es häufig vor, daß eine Lösung für eine Form übersättigt, für eine andere aber ungesättigt ist. So kennt man Lösungen von Natriumsulfat, die in bezug auf das Dekahydrat übersättigt, in bezug auf das Anhydrid aber ungesättigt sind, ebenso Lösungen von Benzoesäure in Wasser, die für die feste Säure übersättigt, für die geschmolzene ungesättigt sind. Die nähere Erörterung dieser Verhältnisse wird im Kapitel VII erfolgen, hier mußte aber schon die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Form des zu lösenden Stoffes betont werden.

Es ist längst bekannt und nach der Definition des Sättigungszustandes selbstverständlich, daß ein Kristall des gelösten Stoffes oder bei Gasen eine Blase des Gases, allgemein gesprochen eine geringe Menge der Phase, für welche die Lösung übersättigt ist, die Übersättigung aufhebt, indem der Kristall oder die Gasblase so lange wächst, bis die Konzentration der Lösung auf den Wert der Löslichkeit gesunken ist. Der vollkommene Parallelismus der Übersättigungserscheinungen mit der Überkaltung und Überhitzung, der sofort einleuchtend und auch schon seit langem erkannt ist, tritt darin deutlich hervor.

Man pflegte früher alle diese Zustände, welche das Gemeinsame haben, daß sie erst durch die Anwesenheit einer neuen Phase in den Gleichgewichtszustand übergeführt werden, als labile zu bezeichnen. Da aber diese Zustände allen möglichen Eingriffen gegenüber, wie z. B. Temperaturänderungen, Bewegungen usw., vollkommen beständig sind und nur eine einzige Ursache, eine Spur der neuen Phase, den Übergang in den Gleichgewichtszustand einleitet, ist eine Analogie mit dem, was man in der Mechanik als labil bezeichnet, kaum vorhanden und daher diese Bezeichnung wenig zutreffend. Darauf hat W. Ostwald[1]) zuerst hingewiesen und für die in Frage kommenden Zustände den Namen metastabil vorgeschlagen, der auch hier gebraucht werden soll.

1. Feste Stoffe.

Da es erwiesen ist (vgl. Kapitel VII), daß kleine Kristalle — es handelt sich hier um Dimensionen von ungefähr $2\,\mu$ abwärts — eine geringere Löslichkeit haben als größere, so muß notwendig jeder freiwilligen Abscheidung eines Kristalls ein Zustand der Übersättigung vorausgehen; denn die ersten entstehenden Kristalle werden selbstverständlich klein sein, vermutlich von den sogenannten molekularen Dimensionen. Da aber darüber nichts Näheres angebbar und auch nicht erwiesen ist, ob in diesem Fall nicht auch für die Beziehungen zwischen Löslichkeit und Korngröße andere Gesetze gelten als bei größeren Kristallen, lassen sich weitere Schlüsse daraus nicht ziehen, wie denn überhaupt der Vorgang der Entstehung der ersten Kristalle trotz der interessanten Ergebnisse der Untersuchungen von Vogelsang[2]), Lehmann[3]) u. a. noch sehr in Dunkel gehüllt sind.

Man hat sich vielfach mit den Einwirkungen beschäftigt, welche die Übersättigung aufheben können und dabei Resultate erhalten, die auf den ersten Blick ganz unerklärlich schienen. Liebig[4]) führt einige derartige Beobachtungen an als Beispiele für vollkommen rätselhafte Erscheinungen: Ein Glasstab, der längere

[1]) Lehrb. d. allg. Chem. II, 1, 517 (2. Aufl.).
[2]) Die Krystalliten, Bonn 1875.
[3]) Zeitschr. f. Krystallogr. 1, 453 (1877).
[4]) Chem. Briefe I, 351.

Zeit an der Luft gelegen hat, löst den Kristallisationsvorgang in einer übersättigten Glaubersalzlösung aus, während die doch ebenfalls aus Glas bestehenden Gefäßwände diese Fähigkeit nicht haben. Schwaches Erwärmen zerstört die Wirksamkeit des Glasstabes, bei längerem Liegen an der Luft tritt sie jedoch wieder auf. Beim Stehen an der Luft kristallisieren die Lösungen, in geschlossenen Gefäßen sind sie dagegen haltbar.

Diese und ähnliche Beobachtungen sind später vollkommen aufgeklärt worden durch eine Reihe von sorgfältigen Untersuchungen, unter denen vor allem die von CH. VIOLETTE[1]), D. GERNEZ[2]) und OSTWALD[3]) zu nennen sind. Es ist dadurch erwiesen worden, daß sich an den Glasstäben, in der Luft und an allen anderen Körpern, die aktiv waren, immer unsichtbar kleine, feste Kristalle des betreffenden Salzes befanden. Dadurch, daß die älteren Versuche fast ausschließlich mit Glaubersalz ausgeführt wurden, ist diese Erkenntnis wohl länger hinausgeschoben worden als es bei der Wahl eines anderen Versuchsobjektes der Fall gewesen wäre. Dieses Salz ist eben ungemein verbreitet, und so kommt es, daß die Luft und alle einige Zeit mit Luft in Berührung gewesenen Gegenstände mit kleinen Partikeln des festen Salzes infiziert sind. Der direkte Nachweis, daß wirklich nur diese als Keime für die Kristallisation wirksam sind, ist unter anderem durch die von CH. VIOLETTE gemachten Beobachtungen erbracht worden, daß Behandeln mit Wasser, nicht aber mit Alkohol oder Äther die Wirksamkeit der Gegenstände aufhebt, ebenso Erhitzen über 34^0, bei welcher Temperatur das Glaubersalz eben geschmolzen ist. Für Magnesiumsulfat dagegen ist, dem höheren Schmelzpunkt entsprechend, ein Erhitzen über 108^0 notwendig.

Aus den angeführten Tatsachen geht schon hervor, daß ungemein kleine Mengen der festen Substanz die Übersättigung aufzuheben vermögen; dies ist ja auch der Grund, weshalb man erst so spät erkannte, daß die geheimnisvolle Aktivität der verschiedensten Gegenstände nur von Teilchen des festen Salzes herrührt. OSTWALD hat dann die Frage, wie klein denn eigentlich diese Teilchen sein dürfen, damit sie noch wirksam sind, durch eine Reihe von schönen Versuchen beantwortet. Festes Natriumchlorat wurde mit der neunfachen Menge von Quarz oder Milchzucker oder einer anderen indifferenten Substanz verrieben, von dem so entstandenen Gemenge wieder ein Teil mit der neunfachen Menge des indifferenten Zusatzes usw. und jedes dieser Gemische auf seine Wirksamkeit gegenüber einer übersättigten Lösung von Natriumchlorat geprüft. Wenn dieses homöopathische Verdünnungsverfahren fünf- bis sechsmal wiederholt worden war, also die Verdünnung 10^{-5} bis 10^{-6} betrug, war das Gemenge unwirksam geworden. Da die zu einer Probe genommene Menge zwischen 0,1 und 1 mg schwankte, so lassen sich auf diesem Wege noch Gewichtsmengen von etwa 10^{-9} bis 10^{-10} g erkennen. Werte von ähnlicher Größenordnung fand OSTWALD durch eine andere Methode, bei welcher eine kleine Menge einer verdünnten Lösung des Salzes auf einem Platindraht verdampft und dann der Draht auf seine Wirksamkeit geprüft wurde.

Es liegt in dieser Methode ein sehr wertvolles und einer großen Ausbildung fähiges Verfahren zum Nachweis und zur Identifizierung kleiner Substanzmengen, wie zuerst VIOLETTE hervorhob, dann auch GERNEZ und LECOQ DE BOISBAUDRAN betonten. Da nämlich die Fähigkeit, die Übersättigung aufzuheben, außer dem gelösten Stoff nur noch einem damit isomorphen zukommt, so kann man dadurch, daß man eine übersättigte Lösung mit einer Spur des zu untersuchenden Körpers infiziert, mit Sicherheit erkennen, ob an ihm etwas von dem gelösten Stoff im festen Zustande haftet. Eventuellen Täuschungen durch

[1]) C. R. **60**, 831 (1865).
[2]) C. R. **60**, 833 (1865). — Die ausführliche Abhandlung findet sich gleichzeitig mit der von VIOLETTE in den Ann. sc. de l'école norm. sup. **3**, 167 (1866).
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **22**, 289 (1897).

zufällige Infektionen kann man durch Wiederholung des in sehr kurzer Zeit ausführbaren Versuches vorbeugen. Da sich von den meisten Stoffen mit entsprechender Sorgfalt leicht übersättigte Lösungen herstellen lassen, ist das Verfahren auch einer sehr ausgedehnten Anwendung fähig. Seiner Empfindlichkeit nach erreicht es die Spektralanalyse und wird nur von wenigen anderen Methoden zum Nachweis geringer Substanzmengen übertroffen, so von einzelnen katalytischen Methoden[1]), dem Nachweis durch den Geruch[2]) oder namentlich durch die Fluoreszenz[3]), mittels welcher man bisher am weitesten gekommen zu sein scheint. Doch liegt es in der Natur aller dieser Methoden, daß ihre Anwendbarkeit eine sehr beschränkte ist, während der Nachweis durch Aufhebung der Übersättigung von sehr vielseitiger Anwendbarkeit ist.

Bisher hat sich das Verfahren trotz dieser außerordentlichen Vorzüge in der Praxis noch nicht eingebürgert, vielleicht weil man es für zu subtil und unzuverlässig hält. Doch ist diese Befürchtung kaum begründet. Die Technik derartiger Versuche ist schon recht weit entwickelt. Dafür war namentlich die in der Bakteriologie übliche Technik vorbildlich. Jedes Gefäß, mit dem man arbeitet, jeder Glasstab, der mit der Lösung in Berührung kommt, muß keimfrei gemacht werden, was häufig durch Erhitzen, in anderen Fällen durch ein geeignetes Lösungsmittel geschehen kann. Keime aus der Luft können durch Watte abgehalten werden[4]).

Die Fähigkeit, übersättigte Lösungen zum Kristallisieren zu bringen, kommt außer dem gelösten Stoff im festen Zustand nur noch Stoffen zu, die mit ihm in isomorpher Mischung zusammenkristallisieren können. Der Entdecker dieser Erscheinung, LECOQ DE BOISBAUDRAN[5]), hat dafür eine Reihe von Beispielen aufgefunden, besonders an den Vitriolen.

Metastabile Grenze.

Bisher hatten wir einen Keim des festen Stoffes oder eines damit isomorphen als einzige, die Kristallisation einleitende Ursache kennen gelernt. Dies gilt für alle Lösungen, bei denen die Übersättigung einen gewissen Betrag nicht überschreitet. Unter Umständen muß aber auch eine Kristallisation ohne Keime möglich sein, denn sonst hätte ja nie ein Kristall des festen Stoffes entstehen können. Früher, als man in der Übersättigung eine die Lösung betreffende Eigentümlichkeit sah, wunderte man sich darüber, daß übersättigte Lösungen existieren können; heute, wo wir die Übersättigung als Gleichgewichtsüberschreitung betrachten, besteht dazu kein Grund, wir haben viel eher Anlaß, uns zu wundern, wieso und unter welchen Umständen die Kristallisation spontan eintreten kann.

Nur die Zustände, bei denen ohne Keim eine Kristallisation unmöglich ist, bezeichnet OSTWALD als metastabil, während für die konzentrierteren Lösungen, bei denen auch eine spontane Kristallisation eintreten kann, der Name labil beibehalten wird. Die Konzentrationsgrenze, bei welcher das System aus dem metastabilen in den labilen Zustand übergeht, von der ab also eine freiwillige Ausscheidung von Kristallen eintreten kann, wird als metastabile Grenze bezeichnet.

Es ist nun auch noch eine andere Auffassung möglich, die ebenfalls von OSTWALD diskutiert wird. Es könnte auch sein, daß zwischen beiden Klassen von Lösungen kein prinzipieller, sondern nur ein gradueller Unterschied besteht in der Weise, daß die durchschnittliche Lebensdauer einer übersättigten Lösung um so geringer ist, je stärker sie übersättigt ist, und daß also schließlich einmal

[1]) BREDIG, Zeitschr. f. phys. Chem. **31**, 324 (1899); **37**, 63 (1901); BIGELOW, ebenda **26**, 493 (1898); TITOFF, ebenda **45**, 641 (1903).
[2]) E. FISCHER und F. PENTZOLDT, Lieb. Ann. **239**, 131 (1887).
[3]) W. SPRING, Rec. trav. chim. **24**, 297 (1905).
[4]) Vgl. darüber namentlich OSTWALD, Zeitschr. f. phys. Chem. **22**, 289 (1897).
[5]) Ann. chim. phys. (4) **9**, 173 (1866).

jede übersättigte Lösung Kristalle absetzen muß. Eine Möglichkeit, zwischen diesen beiden Auffassungen eine sichere Entscheidung zu treffen, hat sich jedoch bisher noch nicht ergeben.

Andeutungen für das Vorhandensein einer metastabilen Grenze haben schon Löwel[1]) und De Coppet[2]) gefunden. Systematisch ist dann die Frage in der letzten Zeit in einer aus dem Ostwaldschen Laboratorium hervorgegangenen Untersuchung von Jaffé[3]) in Angriff genommen worden. Aber es gelang in keinem Fall, die metastabile Grenze zweifellos festzustellen. Es zeigte sich nämlich, daß alle möglichen, ganz unkontrollierbaren Umstände von allergrößtem Einfluß sind. Werden verschiedene, anscheinend ganz gleiche Röhrchen mit der gleichen übersättigten Lösung von Salpeter gefüllt, so zeigten sie ein ganz verschiedenes Verhalten. Ein Teil kristallisierte sehr schnell, während bei anderen überhaupt keine Kristallisation eintrat. Wieder andere hielten sich mehrere Wochen, bis dann plötzlich Kristalle sich bildeten. Die Versuchsobjekte waren dabei immer auf konstanter Temperatur gehalten worden.

Es ist erstaunlich wie weit man durch wiederholtes Filtrieren und sorgfältiges Reinigen die Übersättigung treiben kann. So läßt sich z. B. eine 57 prozentige Lösung von Salpeter herstellen und wochenlang aufbewahren, während die gesättigte Lösung 31,2% enthält, in anderen Fällen bei Kaliumbichromat oder Kaliumchlorat konnte die Übersättigung sogar 100—400% betragen. Eine 57 prozentige Lösung von Salpeter blieb 78 Tage stabil, dann trat plötzlich die Kristallisation ein. Die Natur der Körper, mit denen die Lösung in Berührung steht, ist von größtem Einfluß. Vermutlich kommen hier kapillare Einwirkungen zur Geltung. Bekanntlich sind die Konzentration und andere Eigenschaften der Lösung in den unmittelbar an die Gefäßwandungen angrenzenden Schichten andere als im Innern der Lösung; noch mehr wird dies in kapillaren Räumen zum Vorschein kommen. Es kann nun sein, daß durch eine besondere Beschaffenheit dieser Grenzfläche, etwa ihre geometrische Form, diese Einflüsse in einer die Löslichkeit herabsetzenden Richtung gesteigert werden und dadurch die metastabile Grenze verschoben wird. So können unsichtbare Staubteilchen, Unebenheiten oder Sprünge im Glas, ein scharf abgebrochener Glasstab u. dgl. wirksam sein, wofür mehrfache Beispiele bekannt sind. Dadurch dürften sich auch die Beobachtungen erklären, daß häufig in der Flüssigkeit suspendierte feste Teilchen die freiwillige Kristallisation erleichtern. Ostwald teilt hierüber folgende interessante mit einer übersättigten Lösung von Natriumazetat gemachte Beobachtung mit: „Während es im allgemeinen ganz leicht ist stark übersättigte derartige Lösungen herzustellen, gelang dies bei einer besonderen Probe des Salzes auf keine Weise; vielmehr kristallisierten alle in der Wärme hergestellten Schmelzen nach dem Abkühlen. Da die Lösungen etwas trübe aussahen, filtrierte ich sie heiß vor dem Abkühlen; das Ergebnis war, daß seitdem sich die überkaltete Flüssigkeit über ein Jahr lang flüssig gehalten hat. Daß die Kristallisationsursache sich durch Filtrieren hat beseitigen lassen, ist ein Beweis dafür, daß sie von vorhandenen festen Körpern ausgegangen war." Auch Jaffé hat festgestellt, daß wiederholtes Reinigen durch Filtrieren oder Kristallisieren und Wiederauflösen die Lösung wesentlich haltbarer macht. Ähnliche Beobachtungen teilt Füchtbauer[4]) bei unterkühlten Schmelzen mit, die in bezug auf die hier behandelten Erscheinungen den übersättigten Lösungen vollständig analog sind. Man muß also annehmen, daß auch hier Keime vorhanden sind denen die Auslösung der Kristallisation zuzuschreiben ist. Welcher Art diese Keime sind, darüber läßt sich zurzeit nichts bestimmtes aussagen, jedenfalls handelt es sich um feste Körper, die aber mit den Keimen des festen Kristalles,

[1]) Ann. chim. phys. (3) **49**, 32 (1857).
[2]) Bull. soc. chim. **17**, 146 (1872).
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **43**, 565 (1903).
[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. **48**, 549 (1904).

die die Auslösung im metastabilen Gebiet veranlassen, gewiß nicht identisch sind. Dies geht aus ihrer Unlöslichkeit in Wasser, namentlich aber daraus hervor, daß sie erst bei sehr starker Übersättigung wirksam sind, während Keime der Substanz selbst auch den geringsten Grad der Übersättigung aufheben.

Der vielfach behauptete Einfluß des Schüttelns oder Reibens der Gefäßwand ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß dadurch ein Transport schon vorhandener Teilchen des festen Salzes stattfindet oder auch die erwähnte Wirkung scharfkantiger Gegenstände sich geltend macht. Mehr als Vermutungen kann man jedoch auf einem so schwierigen und in zielbewußter Weise erst seit kurzer Zeit bearbeiteten Gebiet nicht aufstellen.

Wenn nun auch durch diese Versuche ein Beweis für das Vorhandensein einer metastabilen Grenze nicht erbracht werden konnte, so gibt es doch eine andere Erscheinung, durch die dasselbe sehr wahrscheinlich gemacht wird. Es sind dies die von R. Liesegang[1]) beobachteten sogenannten A-Linien. Wenn man auf eine mit Kaliumbichromat versetzte, auf eine Glasplatte ausgebreitete Gelatineschicht einen Tropfen einer Lösung von Silbernitrat bringt, so bildet sich zunächst an der Berührungsstelle Silberbichromat; nach einiger Zeit entstehen dann um den Tropfen konzentrische Ringe des Niederschlags, die durch niederschlagfreie Ringe voneinander getrennt und um so weiter voneinander entfernt sind, je größer der Abstand von der Stelle ist, auf welche der Tropfen gebracht wurde (vgl. die beistehende Fig. 1). Ähnliche ringförmige Abscheidungszonen kann man auch häufig beim Eindampfen einer Substanz auf einem Uhrglas beobachten. Auch lassen sich, wie Liesegang gefunden hat, ähnliche Erscheinungen hervorrufen, wenn man die Gelatine in eine Glasröhre aufsaugt und diese nach dem Erstarren des Inhaltes in die Silberlösung taucht. Dann bilden sich in der Röhre Schichten des Niederschlages, deren Entfernung mit dem Abstand von der Lösung regelmäßig zunehmen.

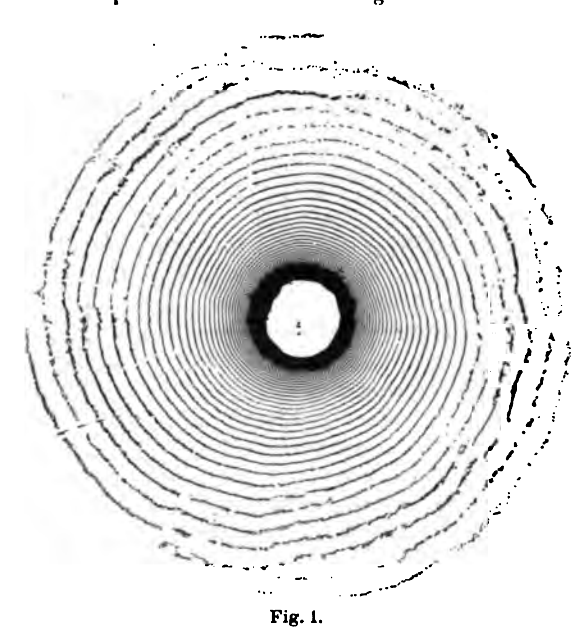


Fig. 1.

Für das Entstehen dieser A-Linien gibt Ostwald[2]) folgende Erklärung: „Durch die Diffusion des Silbersalzes in die chromathaltige Gelatine bildet sich in der Gelatine bald eine Lösung, welche in bezug auf Silberchromat übersättigt ist; der Niederschlag erfolgt aber nicht sofort, sondern erst, nachdem die metastabile Grenze überschritten ist. Dies geschieht natürlich gleichzeitig in einem Kreise, der mit dem Tropfenkreise konzentrisch ist. An den entstandenen Niederschlag lagert sich das Silberbichromat, in bezug auf welches die Umgebung des Ringes übersättigt ist, und verstärkt ihn; dies dauert so lange, bis das lösliche Chromat aus der Nähe entfernt und in den Niederschlag gegangen ist. Alsdann wandert

[1]) Liesegangs Phot. Arch. 1896, 321; ref. Zeitschr. f. phys. Chem. **23**, 365 (1897). Vgl. auch J. Hausmann; Zeitschr. f. anorg. Chem. **40**, 110 (1904); H. Bechhold, Zeitschr. f. phys. Chem. **52**, 185, (1905).

[2]) Lehrb. d. allg. Chem. II, **2**, 778.

das Silbersalz über den Ring hinaus, übersättigt ein neues, fernerliegendes kreisförmiges Gebiet, und der gleiche Vorgang wiederholt sich. Da die Silberlösung beim Weiterdiffundieren immer verdünnter wird, so wird die kritische Konzentration, bei welcher die Ausscheidung beginnt, immer später erreicht, und der neue Ring entsteht erst in einem weiteren Abstande, als der zwischen seinen Vorgängern betrug."

Eine genauere Untersuchung dieser wichtigen Erscheinung verdanken wir H. W. MORSE und G. W. PIERCE[1]), denen es auch gelungen ist aus diesen Versuchen die Grenze der Übersättigung für Silberchromat zu berechnen. Sie haben auch gezeigt, daß für das Auftreten einer derartigen schichtenweisen Abscheidung die Anwesenheit von Gelatine nicht erforderlich ist. Man erhält nämlich analoge Erscheinungen, wenn man eine mit wässeriger Kaliumchromatlösung gefüllte feine Kapillarröhre vorsichtig in eine Silbernitratlösung taucht. In diesem Fall bleiben jedoch natürlich die Schichten nur kurze Zeit bestehen.

Die Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden, ist bei den einzelnen Salzen sehr verschieden groß. Daß ein Kristallwassergehalt des Salzes notwendig ist, wie früher von verschiedenen Seiten behauptet wurde, ist sicher nicht richtig, doch scheint es, als ob die Kristallwasser enthaltenden Salze im allgemeinen größere Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen haben.

VAN'T HOFF[2]) hat auf eine interessante Beziehung zwischen der Zusammensetzung der Salze und der Leichtigkeit, mit der sie übersättigte Lösungen bilden, hingewiesen. Es ist nämlich dafür die Wertigkeit des Metalles wie des Anions maßgebend. Salze mit einwertigen Ionen zeigen relativ geringe Übersättigung; bei Salzen, die aus einem einwertigen und einem zweiwertigen Ion bestehen, tritt dieselbe häufiger auf, wofür das Calciumchlorid, das Natriumsulfat, das Manganojodat, das Calcium- und Zinklactat[3]) Beispiele sind. Noch viel beständiger sind aber die übersättigten Lösungen bei den Salzen, deren beide Ionen zweiwertig sind, wie das Verhalten des Magnesiumoxalats[4]), des Calciumchromats[5]), des Gipses[6]) und des Kieserits $MgSO_4 \cdot H_2O$ beweist. Am hartnäckigsten aber halten sich im übersättigten Zustand die Lösungen der Salze drei- und mehrwertiger Ionen, wie besonders das Verhalten des Thoriumsulfats[7]) zeigt.

Da die vorigen Beobachtungen hierüber alle einen mehr zufälligen Charakter haben und zielbewußte Messungen über diesen Zusammenhang nicht vorliegen, ist es nicht möglich zum Beweis dafür bestimmte Zahlen vorzubringen, doch sind die Unterschiede sehr auffallend. Es ist auch möglich, daß es sich hier nicht um die Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen, sondern um Verschiedenheiten in der Wachstumsgeschwindigkeit schon vorhandener Keime handelt. Dafür scheint zu sprechen, daß nach Beobachtungen von ROOZEBOOM an Ferrichlorid und an Thoriumsulfat, von DE COPPET[3]) am Zinklactat, von F. KOHLRAUSCH[4]) am Magnesiumoxalat und von K. DRUCKER[8]) am Arsentrioxyd Kristalle dieser Salze in ihren übersättigten Lösungen sehr langsam wachsen.

Am wahrscheinlichsten aber ist wohl die Annahme, daß die geringe Kristallisationsgeschwindigkeit mit der Neigung, stark übersättigte Lösungen zu bilden, parallel geht und beide um so größer werden, je höher die Wertigkeit der Ionen des Salzes ist.

Ein äußerliches Kennzeichen dafür, ob sich die Lösung einer Substanz leicht übersättigen läßt, gibt uns das Auftreten derselben in großen Kristallen. Es

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **45**, 589 (1903).
[2]) Arch. néerland. (II) **6**, 487 (1901); ref. in Zeitschr. f. phys. Chem. **43**, 512 (1903).
[3]) DE COPPET, Ann. chim. et phys. (IV) **26**, 539 (1872).
[4]) F. KOHLRAUSCH, Berl. Akad. 1904, S. 1223.
[5]) MYLIUS und FÖRSTER, Abhandl. d. phys.-techn. Reichsanstalt III, S. 459 (1900).
[6]) MARIGNAC, Ann. chim. et phys. (V) **1**, 274 (1874).
[7]) ROOZEBOOM, Zeitschr. f. phys. Chem. **5**, 198 (1890).
[8]) Zeitschr. f. phys. Chem. **36**, 213 (1901).

ist dies leicht zu verstehen; denken wir uns eine stark übersättigte Lösung abgekühlt (bzw. wenn die Löslichkeit mit steigender Temperatur abnimmt, erwärmt), so wird sich schließlich an einer Stelle oder auch an einigen wenigen Stellen, an denen infolge der obenerwähnten Einflüsse die Bedingungen für die Kristallisation günstig sind, ein Kristall bilden, der dann von dieser Stelle an weiter wächst und, da die Lösung stark übersättigt ist, in verhältnismäßig kurzer Zeit eine beträchtliche Größe erreichen kann. Tritt dagegen schon bei geringer Übersättigung die freiwillige Kristallisation ein, so können die entstehenden Kristalle nicht groß werden, auch werden sich, da die metastabile Grenze hier leicht überschritten wird, kleine Kristalle in großer Anzahl bilden.

2. Flüssigkeiten.

Bei Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten ist es bisher nicht gelungen, mit Sicherheit Übersättigungserscheinungen nachzuweisen. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß, wie vom Verfasser[1]) und neuerdings von FÜCHTBAUER[2]) hervorgehoben wurde, in diesem Falle Staubteilchen oder sonstige feste Verunreinigungen, vielleicht Kolloide, die Abscheidung der zweiten flüssigen Phase auslösen. FÜCHTBAUER hat einige Erscheinungen, die auch hier auf Übersättigung hinweisen, beobachtet, namentlich bei einem nach dem Muster der oben erwähnten Versuche von LIESEGANG in Röhren ausgeführten Versuch, wobei die durch verdünnte Kalilauge in einer gelatinierten Lösung von Chloralhydrat hervorgerufene Ausscheidung von Chloroform eine deutliche Schichtung zeigte.

3. Gase.

Bei Gasen, die in einer Flüssigkeit gelöst sind, kommen dagegen Übersättigungen wieder sehr leicht vor. Die ersten genaueren Versuche hierüber hat C. F. SCHÖNBEIN[3]) an Lösungen von salpetriger Säure angestellt und im wesentlichen richtig gedeutet. Später haben sich dann namentlich GERNEZ[4]) und H. SCHRÖDER[5]) mit dieser Erscheinung beschäftigt.

Ein charakteristischer Unterschied gegenüber den bei festen Stoffen beobachteten Erscheinungen liegt darin, daß hier jedes beliebige Gas die Übersättigung aufzuheben vermag und nicht nur der gelöste Stoff, daß also die chemische Natur des Keimes nicht weiter in Frage kommt, sondern nur sein gasförmiger Zustand. Gase treten eben immer in Form von kugelförmigen Bläschen auf, sie sind sämtlich miteinander vollkommen mischbar oder sozusagen miteinander isomorph. Wenn also ein fremdes Gas mit der Flüssigkeit in Berührung steht, so wird das gelöste Gas in dasselbe hinein diffundieren können und so die Übersättigung aufheben. Die Verhältnisse sind ganz analog wie bei überhitzten Flüssigkeiten.

Daraus folgt sofort, daß eine übersättigte Lösung, die eine freie Oberfläche hat, nie dauernd bestehen kann, da eben an der Oberfläche ein Entweichen des Gases stattfindet; es kann natürlich lange dauern, bis die ganze Menge des überschüssigen Gases entwichen ist, doch ist dies nur eine Frage der Zeit und im wesentlichen eine Diffusionserscheinung.

Aus dem vorausgehenden ergibt sich sofort ein einfaches Mittel zur Aufhebung der Übersättigung bei Gasen. Dasselbe besteht im Hindurchleiten eines Gasstromes. Es braucht aber nicht ein Strom des gelösten Gases zu sein, im

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **26**, 444 (1898).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **48**, 566 (1904).
[3]) Pogg. Ann. **40**, 382 (1837).
[4]) C. R. **63**, 883 (1866).
[5]) Pogg. Ann. **137**, 76 (1869); Ergänzungsband **5**, 87 (1871).

Gegenteil wird irgend ein fremdes Gas schneller wirken, da dieses nach dem DALTONschen Gesetz das gelöste Gas wie ein leerer Raum aufnimmt.

Ähnlich wie ein Gasstrom wirken poröse Stoffe wie Stücke von gebranntem Ton, Holz usw. oder auch solche, die Gase adsorbiert enthalten wie Platin, Kohle usw. Man kann einen derartigen Körper sofort inaktiv machen, indem man die anhaftende Luft durch Erhitzen oder auf andere Weise entfernt. Beim Liegen an der Luft oder beim Berühren mit der Hand, wodurch auch eine Adsorption von Gasen bewirkt wird, erlangen diese Körper ihre Aktivität leicht wieder. Man kann so auch einzelne Stellen eines durch Erhitzen inaktiv gemachten Platindrahtes durch Berühren mit der Hand aktivieren, während der Rest unwirksam bleibt.

Noch in einer Hinsicht besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen übersättigten Lösungen von festen Stoffen und solchen von Gasen. Da nämlich bei ersteren die Löslichkeit vom Drucke praktisch unabhängig ist, war es dort nicht nötig auf dessen Größe Rücksicht zu nehmen. Bei Gasen dagegen ist die Löslichkeit dem Druck proportional veränderlich. Daher ist zur Angabe, ob eine Lösung an einem Gase übersättigt ist, immer auch eine Angabe des Druckes notwendig und es kann eine Lösung unter sonst gleichen Umständen bei einem Druck gesättigt, bei einem niedrigeren übersättigt sein. Daraus folgt auch, daß man hier ein sehr einfaches Verfahren zur Herstellung von übersättigten Lösungen besitzt, indem man den über einer gesättigten Lösung herrschenden Druck herabsetzt.

Mit dieser Eigentümlichkeit im Zusammenhang steht die Eigenschaft übersättigter Gaslösungen, daß bei ihnen auch rasche Druckänderungen auslösend auf die Übersättigung wirken können. CAGNIARD-LATOUR[1]) fand, daß durch Stoß oder tönende Schwingungen aus übersättigten Gaslösungen eine Blasenbildung erfolgt. GERNEZ zeigte, daß man durch Streichen der Gefäßwand mit einem luftfreien Glasstab Blasenlinien erhalten kann; ebenso ruft das Springen einer Glasträne in einer übersättigten Gaslösung die Entstehung zahlloser Blasen hervor. Hierher gehört auch eine merkwürdige Beobachtung von FLEISCHL VON MARXOW[2]) mit einer PRAVAZschen Spritze, bei welcher ein rascher, durch den Stempel auf lufthaltiges Wasser ausgeübter Stoß die Entwicklung zahlloser Luftblasen veranlaßt. Wahrscheinlich handelt es sich in allen diesen Fällen nicht um eine Wirkung des erhöhten Druckes, sondern im Gegenteil um eine solche einer lokalen Druckverminderung, die eine Folge der auf den Stoß folgenden Schwingungen ist. Diese kann so weit gehen, daß ein negativer Druck, eine Dehnung der Flüssigkeit stattfindet. Da nun die Löslichkeit eines Gases um so kleiner ist, unter je geringerem Drucke es steht, so bewirkt ein solches, wenn auch nur momentanes Nachlassen des Druckes, daß die Übersättigung außerordentlich groß wird und daher nach Überschreitung der metastabilen Grenze eine freiwillige Blasenbildung erfolgen kann.

Das Vorausgehende bezog sich auf metastabile Lösungen. Über die Erscheinungen über die metastabile Grenze hinaus ist hier so gut wie nichts bekannt, doch dürften im allgemeinen ähnliche Gesichtspunkte maßgebend sein wie bei festen Stoffen. Die Bildung der ersten Gasblase aus dem Innern der Flüssigkeit ist mit einer erheblichen Arbeitsleistung verbunden, da hier der kapillare Druck zu überwinden ist, der bei der ersten naturgemäß sehr kleinen Blase sehr groß ist. Am leichtesten erfolgt auch hier die Abscheidung an Sprüngen im Glase oder rauhen Oberflächen oder an kleinen suspendierten festen Teilchen, deren Wirksamkeit vermutlich sich auf kapillare Einflüsse, wie oben bei den festen Körpern angedeutet wurde, zurückzuführen ist.

Durch derartige Wirkungen fester Keime dürfte sich die mehrfach angegebene Beobachtung erklären, daß die Entwicklung des Kohlendioxyds aus natürlichen

[1]) Ann. chim. et phys. (II) 56, 252 (1834).

[2]) Beiträge zur Physiologie, CARL LUDWIG gewidmet 1886, S. 113.

Mineralwässern langsamer erfolgt als aus den künstlich hergestellten. Es ist zur Erklärung dieser Erscheinung durchaus nicht die Annahme irgend eines geheimnisvollen chemischen Vorganges erforderlich, sondern sie läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit auf die größere Reinheit der natürlichen Mineralwässer, also auf das Fehlen von festen Teilchen, die als Keime für die Abscheidung des Gases wirken können, zurückführen. Ähnliches gilt vielleicht auch für das Moussieren des Sektes, das bei den guten französischen Sorten langsamer erfolgen soll, als bei minderwertigen Sorten. Es dürfte auch hier der Unterschied darin liegen, daß die letzteren kleine suspendierte feste Teilchen enthalten, die das schnellere Entweichen der Kohlensäure bewirken.

Kapitel III.

Auflösungsgeschwindigkeit.

Wie bei jedem chemischen Gleichgewicht, so ist auch bei dem Vorgang der Auflösung die Geschwindigkeit um so kleiner, je näher man dem Gleichgewichtszustand kommt. Die Geschwindigkeit, mit der sich eine gegebene Menge der Substanz auflöst, ist also im reinen Lösungsmittel am größten; in einer gesättigten Lösung dagegen gleich null. Im letzteren Falle wird man sich analog wie bei homogenen Gleichgewichten vorzustellen haben, daß in jedem Moment sich ebensoviel auflöst als niederschlägt.

Das experimentelle Studium der Geschwindigkeit bei hetrogenen Vorgängen ist insofern komplizierter, als diese Größe offenbar von der Oberfläche der sich berührenden Phasen abhängt und dieser proportional ist. Ferner aber kommt es hier auch sehr auf die Geschwindigkeit, mit der der gelöste Stoff in der Flüssigkeit verteilt wird, an.

1. Feste Stoffe.

Das Gesetz, dem die Geschwindigkeit der Auflösung fester Stoffe unterworfen ist, haben A. A. Noyes und W. R. Whitney[1]) aufgestellt. Sie gehen dabei von dem Grundsatz aus, daß die Auflösungsgeschwindigkeit, d. h. die in der Zeiteinheit aufgelöste Menge der Entfernung vom Gleichgewichtszustand proportional ist, d. h. der Differenz zwischen der augenblicklichen Konzentration und der Konzentration der gesättigten Lösung. Dieser Grundsatz ergibt sich aus der Annahme, daß in unmittelbarer Nähe des aufzulösenden festen Stoffes sich eine Schicht gesättigter Lösung befindet. Die Geschwindigkeit aber, mit der sich der gelöste Stoff durch Diffusion aus dieser Schicht in die umgebende Lösung verbreitet, ist nach dem von R. Fick aufgestellten Grundgesetze der Diffusion, dem Konzentrationsgefälle proportional, und daraus folgt das gleiche für die Auflösungsgeschwindigkeit. Dabei ist vorausgesetzt, daß die Oberfläche des festen Körpers konstant bleibt. Vergleicht man Versuche miteinander, bei denen die Oberfläche verschieden ist, so hat man hier natürlich immer die Geschwindigkeitskonstanten als proportional der Oberfläche anzusehen.

Diese Annahmen führen dann sofort zu der Formel

$$\frac{dx}{dt} = kF(S - c) \quad , \tag{1}$$

worin x die aufgelöste Menge, t die Zeit, k eine Konstante, F die Oberfläche, S die Sättigungskonzentration und c die Konzentration der vorhandenen Lösung bezeichnet.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **23**, 689 (1897).

Da

$$c = \frac{x}{v} \quad ,$$

worin v das Volumen der Lösung bedeutet, so erhalten wir, unter der Voraus-aussetzung, daß das letztere sich nicht ändert:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{kF}{v}(S - c) \tag{2}$$

oder integriert

$$\ln \frac{S - c_0}{S - c} = \frac{kF}{v}t \quad ; \tag{3}$$

darin bedeutet c_0 die Konzentration zur Zeit Null; diese hat, wenn wir den Versuch mit dem reinen Lösungsmittel beginnen, den Wert null; es ist also dann

$$\ln \frac{S}{S - c} = \frac{kF}{v}t \tag{3a}$$

oder

$$c = S\left(1 - e^{-\frac{kF}{v}t}\right) \quad . \tag{3b}$$

Diese Gleichung, deren Form analog derjenigen der homogenen Reaktionen erster Ordnung ist, haben A. A. Noyes und W. R. Whitney an Benzoesäure und Bleichlorid geprüft und bestätigt gefunden. Die Versuche wurden ausgeführt bei konstanter Oberfläche F und konstantem Volumen v, so daß der Ausdruck $\frac{kF}{v}$ ebenfalls konstant blieb.

Die obige Formel ist unter der Voraussetzung abgeleitet worden, daß sich an der Oberfläche des festen Körpers eine dünne Schicht gesättigter Lösung bildet, von der aus dann eine Diffusion des gelösten Stoffes durch die ganze Flüssigkeit hindurch stattfindet. Es wäre demnach der Auflösungsvorgang in bezug auf seine Geschwindigkeit im wesentlichen als ein Diffusionsvorgang aufzufassen, wie von Noyes und Whitney, von L. Bruner und St. Tolloczko[1]), W. Nernst und E. Brunner[2]) hervorgehoben worden ist. Dafür spricht auch folgende, von L. Bruner und St. Tolloczko mitgeteilte Beobachtung: Wenn nach einer gewissen Dauer der Auflösungsversuche die Oberfläche stark korrodiert und dadurch erheblich vergrößert wird, so ist die Geschwindigkeit die gleiche wie anfangs bei ebener Oberfläche. Dies ist aber nur zu verstehen, wenn man annimmt, daß nicht die Auflösung selbst der Vorgang ist, welcher längere Zeit braucht, sondern die Diffusion von der mit gesättigter Lösung umgebenen Fläche. Denn nur dann bleiben in beiden Fällen die maßgebenden Umstände gleich.

Doch darf man nicht die in der Formel vorkommende Konstante mit der Diffusionskonstante selbst identifizieren; es ist hier auch noch die Dicke der am festen Kristall adhärierenden Schicht, innerhalb deren das Konzentrationsgefälle von der Konzentration der gesättigten Lösung, bis zu derjenigen der umgebenden Lösung liegt, zu berücksichtigen[3]). Tut man dies, so gelangt man in der Tat zu einem Zusammenhang der Auflösungsgeschwindigkeit mit der Diffusionsgeschwindigkeit, wie von K. Drucker und von W. Nernst und E. Brunner gezeigt worden ist. Bei hinreichend intensiver und konstanter Rührgeschwindigkeit kann man annehmen, daß die große Masse der Lösung schon in geringer Entfernung vom festen Kristall eine konstante Zusammensetzung besitzt. Wir hätten also,

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **35**, 289 (1900).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **47**, 52 (1904).
[3]) Vgl. darüber auch die Polemik zwischen L. Bruner und Tolloczko einerseits und K. Drucker andererseits, Zeitschr. f. phys. Chem. **36**, 693 (1901); Zeitschr. f. anorg. Chem. **28**, 314 (1901); ebenda **29**, 459 (1902); ebenda **35**, 23 (1903).

zunächst an den festen Körper angrenzend, eine Schicht der gesättigten Lösung anzunehmen, daran schließt sich dann eine adhärierende Schicht, innerhalb deren die Konzentration bis zu derjenigen der umgebenden Lösung abfällt. Dabei setzt man voraus, daß die Bildung der gesättigten Lösung schneller vor sich geht als die Diffusion, denn sonst würde ja die an den festen Stoff zunächst angrenzende Schicht nicht gesättigt bleiben können. Nun erfolgt bekanntlich die Diffusion nach dem FICKschen Gesetz proportional dem Konzentrationsgefälle; dieses hat aber hier, wenn δ die Dicke der adhärierenden Schicht bedeutet, den Wert

$$\frac{S-c}{\delta} , \tag{4}$$

also ist die in der Zeiteinheit diffundierende Substanzmenge gleich

$$\frac{dx}{dt} = DF\frac{S-c}{\delta} \tag{5}$$

und daraus folgt dann durch Vergleich mit der Formel (1), daß

$$k = \frac{D}{\delta} . \tag{6}$$

Somit läßt sich die Dicke der adhärierenden Schicht als das Verhältnis der Diffusionskonstante zur Auflösungsgeschwindigkeitskonstante darstellen. Dabei darf aber nicht übersehen werden, daß diese Größe δ mit der Rührgeschwindigkeit und auch der Rührungsart veränderlich ist und ihr Wert also nur bei genau gleichen Versuchsbedingungen als gleich angesehen werden darf. Für diese Größe fanden L. BRUNER und ST. TOLLOCZKO beim Gips den Wert von $5\,\mu$, E. BRUNNER für Benzoesäure $20-30\,\mu$, für Jod $23{,}7\,\mu$, und für andere Stoffe, bei denen kompliziertere chemische Vorgänge stattfinden, Werte von ähnlicher Größenordnung.

Auf Grund dieser Voraussetzungen ist es E. BRUNNER möglich gewesen, nachdem aus der Auflösungsgeschwindigkeit von Benzoesäure $\delta = 30\,\mu$ bestimmt war, die Auflösungsgeschwindigkeit von Magnesia in verschiedenen Säuren zu berechnen. Letztere hängt, wenn man die Auflösung wesentlich als Diffusionsvorgang ansieht, nur von der Diffusionsgeschwindigkeit, nicht aber von der Stärke der Säure ab. Dies hat sich experimentell bestätigen lassen durch den Nachweis, daß sich die Magnesia in der Essigsäure schneller auflöst als in der stärkeren, aber langsamer diffundierenden Benzoesäure.

Wenn somit auch für diese Fälle der Zusammenhang zwischen Auflösungsgeschwindigkeit und Diffusionsgeschwindigkeit klargestellt ist, so bleibt doch andererseits die Möglichkeit bestehen, daß es auch Fälle gibt, bei denen die genannten Voraussetzungen nicht mehr zutreffen.

Es ist schon früher auf S. 11 bei Besprechung der Übersättigungserscheinungen erwähnt worden, daß bei den Salzen mehrwertiger Metalle vielfach Fälle beobachtet worden sind, in denen sich das Lösungsgleichgewicht ganz auffallend langsam einstellt. Wenn auch Zahlenangaben hierüber nicht gemacht werden können, so ist doch zweifellos, daß der Unterschied in der Geschwindigkeit gegenüber den binären Salzen einwertiger Metalle ein außerordentlich großer ist. Da man nun Unterschiede von gleicher Größenordnung zwischen den Diffusionskoeffizienten und der Dicke der adhärierenden Schicht nicht wohl voraussetzen kann, so ist es wahrscheinlich, daß die Auflösung nicht unter allen Umständen ein Diffusionsvorgang ist, sondern daß auch in manchen Fällen die Kristallisation langsamer erfolgen kann als die Diffusion.

Direkte Messungen der Kristallisationsgeschwindigkeit haben ja auch für verschiedene Substanzen außerordentlich verschiedene Werte ergeben. So fanden

TAMMANN und FRIEDLÄNDER [1]) für Phosphor 60000 mm in der Minute, für Azobenzol 574, für Salol 4 und für Betol 1 mm. Wenn so große Unterschiede in der Kristallisationsgeschwindigkeit aus der Schmelze vorkommen können, so ist es auch nicht unwahrscheinlich, daß in einem Fall die Kristallisationsgeschwindigkeit aus Lösungen groß ist gegenüber der Diffusionsgeschwindigkeit, in einem anderen Falle dagegen klein.

Bei dem Auflösungsvorgang fester Stoffe sind katalytische Beschleunigungen beobachtet worden. Zwei derartige Beispiele sind von K. DRUCKER [2]) genau untersucht worden. Das eine ist das wasserfreie Chromichlorid $CrCl_3$, an dem schon vor längerer Zeit PELIGOT [3]) die sehr merkwürdige Beobachtung machte, daß es, obwohl sein Hydrat mit sechs Kristallwassern sowohl in der grünen als in der violetten Form sehr leicht löslich ist, sich in Wasser zunächst so gut wie gar nicht auflöst, daß es aber sehr rasch in Lösung übergeführt wird, wenn eine ganz geringe Menge eines Chromosalzes anwesend ist. DRUCKER wies nach, daß auch eine Anzahl von anderen Reduktionsmitteln die gleiche Wirkung hatten, was aber vermutlich auf die Reduktion geringer Mengen von Chromisalz zu Chromosalz zurückzuführen ist.

Der zweite Fall ist die arsenige Säure, deren Auflösungsgeschwindigkeit durch das H-Ion und noch stärker durch das OH-Ion beschleunigt wird, und zwar der Quadratwurzel aus ihrer Konzentration annähernd proportional. Auffallend ist, daß in diesem Falle die NOYES-WHITNEYsche Formel nicht mehr gilt, sondern die Geschwindigkeit für konstante Konzentration des Katalysators unabhängig ist von der Konzentration der arsenigen Säure bis nahe an den Sättigungspunkt. E. BRUNNER sieht die Ursache davon darin, daß hier in der Lösung eine Umwandlung, eine Hydratation stattfindet, die sehr langsam verläuft, und daß es dieser Prozeß ist, der der Katalyse durch das H-Ion und OH-Ion unterliegt.

Über die Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der Temperatur ist nicht viel bekannt. Es ist anzunehmen und auch durch die Erfahrung bestätigt, daß sie mit der Temperatur zunimmt, und zwar wird man auf Grund der oben ausgeführten Beziehungen zu den Diffusionsvorgängen annehmen dürfen, daß ihr Temperaturkoeffizient von gleicher Größenordnung wie bei diesen ist. Es ist also zu erwarten, daß derselbe recht erheblich, aber doch kleiner ist als er bei Reaktionen im homogenen System zu sein pflegt, was auch den von L. BRUNER und ST. TOLLOCZKO gefundenen Resultaten entspricht. Da aber über die eventuelle Änderung der Dicke der adhärierenden Schicht mit der Temperatur nichts bekannt ist, so bleibt das Ergebnis weiterer Versuche abzuwarten.

2. Gase.

Für die Auflösungsgeschwindigkeit von Flüssigkeiten und Gasen sind ähnliche Gesichtspunkte maßgebend. Man hat sich wieder vorzustellen, daß an der Grenzfläche eine gesättigte Lösung entsteht und von dieser aus eine Diffusion in die Lösung hinein stattfindet. Hier sprechen alle Erfahrungen dafür, daß sich an der Grenzfläche sehr schnell eine gesättigte Lösung herstellt und also wieder der Auflösungsvorgang, was seinen zeitlichen Verlauf betrifft, als ein Diffusionsvorgang aufgefaßt werden darf. Aus diesem Grund, namentlich aber, weil sich hier durch intensives Schütteln eine sehr weitgehende Verteilung des aufzulösenden Stoffes erzielen läßt, pflegt hier die Erreichung des Gleichgewichtszustandes eine viel geringere Zeit zu beanspruchen als bei festen Stoffen. Doch darf man diese Schnelligkeit nicht überschätzen, namentlich wenn nicht die Flüssigkeit mit dem Gas geschüttelt, sondern das letztere nur hindurchgeleitet wird.

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 24, 152 (1897).
2) Zeitschr. f. phys. Chem. 36, 173 (1901).
3) Ann. chim. phys. (3) 12, 528; 14, 240 (1844).

Während für das Verhalten von Flüssigkeiten in dieser Hinsicht keine Versuche vorliegen, ist über die Auflösungsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds in Wasser und Kochsalzlösungen, wie auch in Alkohol, von CH. BOHR[1]) eine genaue Untersuchung ausgeführt worden, bei welcher nicht nur die Geschwindigkeit der Auflösung, die Invasion, sondern auch diejenige des Austritts des Gases, die Evasion, gemessen wurde.

BOHR nimmt dabei an, daß die Invasion dem Gasdrucke, die Evasion der Konzentration der Lösung an dem Gase proportional ist.

Die erstere Annahme folgt sofort aus der Auffassung des Vorganges als einer Diffusionserscheinung, da ja die Konzentration an der Oberfläche, wo wir die Lösung als gesättigt voraussetzen, nach dem HENRYschen Gesetz (vgl. Kapitel VI) dem Druck proportional ist und die Diffusionsgeschwindigkeit wieder der Konzentration. Die zweite Annahme, daß die Evasion der Konzentration der Lösung proportional ist, ergibt sich in ähnlicher Weise aus der gemachten Voraussetzung.

Diese beiden Annahmen sind aber nicht unabhängig voneinander, sondern bedingen einander, wenn das HENRYsche Gesetz vorausgesetzt wird. Denn bei einer gesättigten Lösung muß in jedem Moment die austretende Gasmenge der eintretenden gleich sein. Ist nun die erstere dem Druck proportional, so muß es auch die letztere sein; und da der Druck wieder der Konzentration proportional ist, so gilt das gleiche für die austretende Gasmenge.

Ist x die im gegebenen Volumen der Lösung enthaltene Menge Kohlendioxyd ausgedrückt in ccm, x_0 die gleiche Größe zur Zeit 0 und b eine Konstante, so folgt aus dem obigen für die Evasion:

$$-\frac{dx}{dt} = b\,x \tag{7}$$

und

$$b = \frac{\ln \frac{x_0}{x}}{t} \quad . \tag{8}$$

Diese Gleichung hat BOHR bestätigt gefunden. Er nennt Evasionskoeffizient β diejenige Anzahl ccm Kohlendioxyd, welche in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit entweicht, wenn die Konzentration $= 1$ ist. Es ist also

$$\beta = b\,\frac{V}{F} \quad , \tag{9}$$

worin V das Volumen der Flüssigkeit, in welcher 1 ccm Gas gelöst ist, und F die an das Gas grenzende Oberfläche bedeutet. Ferner ist dabei angenommen, daß die Konzentration im Innern der Lösung durch fortwährendes Rühren konstant erhalten wird und die Oberfläche mit einem von Kohlendioxyd freien Gasraum in Berührung steht.

Die durch Invasion eintretende Gasmenge ist nach dem Obigen bei konstantem Druck P als konstant anzunehmen. Sie sei mit G bezeichnet. Da aber andererseits gleichzeitig eine Evasion im Betrage von bx stattfindet, so ergibt sich für die im ganzen eintretende Gasmenge folgende Gleichung, die der von NOYES und WHITNEY für feste Stoffe aufgestellten Gleichung vollkommen analog ist:

$$\frac{dx}{dt} = G - b\,x \quad , \tag{10}$$

woraus durch Integration folgt:

$$G = \frac{b\,x}{1 - e^{-bt}} \quad . \tag{11}$$

[1]) Wied. Ann. 68, 500 (1899); Drudes Ann. 1, 244 (1900).

Wir definieren als Invasionskoeffizienten γ die Menge Kohlendioxyd ausgedrückt in ccm, welche in der Zeiteinheit unter dem Drucke von 1 Atmosphäre durch die Oberfläche 1 eintritt.

$$\gamma = \frac{G}{F}\frac{76}{P} \quad . \tag{12}$$

Wenn die Lösung gesättigt ist, so wird ebensoviel Gas eintreten wie austreten; es ist also dann

$$\frac{dx}{dt} = 0$$

oder nach (10)

$$G = b \cdot x \quad .$$

Drücken wir in diesen Gleichungen b und G nach (9) und (12) durch β und γ aus, so folgt

$$\gamma \frac{FP}{76} = \frac{\beta F x}{V}$$

oder

$$\gamma = \beta \frac{x}{V}\frac{76}{P} \quad .$$

Nun ist

$$\frac{x}{V}\frac{76}{P} = \alpha$$

nichts anderes als der Absorptionskoeffizient des Gases. Dieser ist ja definiert durch die bei dem Druck von 1 Atmosphäre in der Volumeneinheit der Lösung enthaltene Menge des Gases ausgedrückt in ccm (vgl. unten); so kommen wir zu der einfachen Beziehung

$$\gamma = \alpha \beta \quad ,$$

die Bohr auch durch unabhängige Bestimmung des In- und Evasionskoeffizienten bestätigt fand.

Da diese beiden Größen jedoch von den speziellen Versuchsbedingungen, insbesondere der Rührgeschwindigkeit in hohem Maße abhängen, haben die Zahlenangaben keine allgemeine Bedeutung.

Kapitel IV.

Messung der Löslichkeit.

1. Feste Stoffe.

In früherer Zeit wurden Löslichkeitsbestimmungen in der Regel in der Weise ausgeführt, daß die zu lösende Substanz ohne weitere Vorsichtsmaßregeln, etwa in offenen Reagensgläsern mit dem Lösungsmittel übergossen und nach einiger Zeit der Gehalt der Lösung bestimmt wurde.

Es ist klar, daß diese Methode nur angenäherte Resultate ergeben kann.

Die Ausführung genauer Löslichkeitsbestimmungen verlangt vor allem ein sorgfältiges Konstanthalten der Temperatur. Da dies stunden- und unter Umständen tagelang geschehen muß, können derartige Versuche nur im Thermostaten ausgeführt werden. Die zweite Bedingung ist fortwährendes Umrühren oder Schütteln der Lösung mit dem festen Stoff. Da die Geschwindigkeit der Oberfläche proportional ist, so ist es natürlich, daß der Sättigungszustand am schnellsten erreicht werden wird, wenn man einen beträchtlichen Überschuß der festen Substanz verwendet und dieselbe möglichst fein zerreibt. Doch macht sich dabei der Übelstand geltend, daß dann zuerst die feinsten Kristalle aufgelöst werden, so daß gerade in der Nähe des Sättigungspunktes, wo die Auflösung am langsamsten erfolgt, keine feinverteilte Substanz mehr vorhanden ist. Daher erscheint es zweckmäßiger, wenn man zuerst mit größeren Kristallen eine annähernd gesättigte Lösung herstellt und dann noch etwas von der Substanz in feingepulvertem Zustande zugibt. Allerdings kann hier bei zu kleiner Korngröße ein Fehler entstehen, da, wie im Kapitel VII auf S. 109 u. f. näher ausgeführt wird, sehr kleine Kristalle eine größere als die normale Löslichkeit besitzen. Doch ist dieser Einfluß erst bei Dimensionen der Kristalle von weniger als etwa $2\,\mu$ erheblich, auch vergrößert sich bei länger dauernder Berührung mit der Lösung das Korn der Kristalle, so daß die hieraus erwachsenden Fehler sich unschwer vermeiden lassen.

Endlich muß man sich bei jeder genauen Löslichkeitsbestimmung davon überzeugen, daß die Lösung wirklich gesättigt ist; man hat also die Konzentration der Lösung in angemessenen Zwischenräumen wiederholt zu bestimmen und erst, wenn zwei eine genügend lange Zeit auseinander liegende Versuche das gleiche Resultat ergeben, darf man die Lösung als gesättigt ansehen.

Noch sicherer ist es, das Gleichgewicht von beiden Seiten zu erreichen, d. h. bei einem Versuch die ungesättigte, bei einem anderen die übersättigte Lösung mit dem festen Stoff in Berührung zu bringen und die Versuche so lange dauern zu lassen, bis auf beiden Wegen ein übereinstimmendes Resultat erzielt wird.

In der Regel wird dies jedoch nicht erforderlich sein, und es fragt sich dann, ob es zweckmäßiger ist das Gleichgewicht von der ungesättigten Lösung aus durch Auflösung oder von der übersättigten Lösung aus durch Abscheidung zu erreichen.

Es ist vielfach das letztere als schneller zum Ziele führend empfohlen worden, doch ist dies nicht begründet. Auch haben andere Forscher im Gegen-

satz dazu angegeben, daß bei dem letzteren Verfahren die Erreichung des Endzustandes eine längere Zeit erfordert[1]).

Vom theoretischen Standpunkt müssen unter sonst gleichen Bedingungen beide Verfahren als gleichwertig angesehen werden, denn bei einer gesättigten Lösung müssen, wie bei jedem Gleichgewicht, die Geschwindigkeiten der beiden entgegengesetzten Reaktionen einander gleich sein; es wird sich also hier in der Zeiteinheit ebensoviel Substanz abscheiden als auflösen. Und somit wird auch in nicht zu großer Entfernung vom Sättigungspunkt die Auflösung und die Abscheidung der festen Substanz die gleiche Zeit beanspruchen. Dabei ist für beide Fälle eine gleiche Größe der Oberfläche des festen Stoffes vorausgesetzt. Für die praktische Anwendung ergibt sich daraus, daß von den beiden Methoden diejenige schneller zum Ziel führt, bei welcher sich die Oberfläche möglichst groß machen läßt. Von einer übersättigten Lösung auszugehen und sie ohne Zusatz erheblicher Mengen des festen Stoffes zur Kristallisation zu bringen, ist daher im allgemeinen nicht zu empfehlen, da man hier in der Regel keine allzu großen Mengen des festen Stoffes zur Abscheidung bringen kann. Jedenfalls müßte man dafür sorgen, daß die Übersättigung nicht zu klein ist und die Abscheidung in Form von möglichst kleinen Kristallen stattfindet. Immer wird man aber am schnellsten zum Ziele kommen, wenn man eine große Menge des feinverteilten festen Stoffes mit der Lösung in Berührung bringt; ob man dann von einer ungesättigten oder einer übersättigten Lösung ausgeht, ist auf die Dauer des Versuches ohne wesentlichen Einfluß. Daß man unter Umständen bei allzu feiner Verteilung zu große Werte der Löslichkeit erhalten kann, ist bereits früher erwähnt worden.

Da die Auflösungsgeschwindigkeit nicht nur von der speziellen Versuchsanordnung und der Temperatur, sondern auch von der chemischen Natur des aufzulösenden Stoffes in hohem Maße abhängt, lassen sich allgemeine Angaben über die zur Erreichung der Sättigung erforderliche Zeit nicht machen. Bei schnellwachsenden Kristallen, z. B. den Alkalisalzen der einwertigen Säuren, können bei zweckmäßiger Anordnung schon zwei bis drei Stunden genügen. In anderen Fällen, z. B. bei den leichtlöslichen Salzen zwei-, drei- und mehrwertiger Metalle (vgl. S. 11) und bei organischen Stoffen, namentlich den Zuckerarten, können Tage erforderlich sein. Es ist also zweckmäßig, sich durch einen Vorversuch von der annähernden Größe der Löslichkeit zu überzeugen. Als praktische Regel ergibt sich aus der oben angeführten Formel von Noyes und Whitney, daß, wenn der Versuch die zehnfache Zeit dauert als zur Erzielung der halben Sättigung erforderlich ist, die Lösung innerhalb der üblichen Fehlergrenzen als gesättigt angesehen werden darf. Denn nach der Formel (3a) haben wir

$$\ln \frac{S}{S - c} = \frac{kF}{v} t \quad .$$

Ist nun t' die Zeit, die bis zur Sättigung zur Hälfte, also bis $c = \frac{S}{2}$ geworden ist, verstrichen ist, so haben wir

$$t' = \frac{v}{kF} \ln 2 \quad ,$$

und wenn die Zeit $10\,t'$ verstrichen ist,

$$\ln \frac{S}{S - c} = \frac{kF}{v} 10\,t' = 10 \ln 2$$

oder

$$c = S(1 - 2^{-10}) \quad ;$$

[1]) Th. Paul, Zeitschr. f. phys. Chem. **14**, 110 (1894).

es ist also dann c von S nicht wesentlich verschieden. Dabei ist freilich im Auge zu behalten, daß die Rechnung eine konstante Oberfläche voraussetzt, eine Bedingung, die nie genau erfüllt sein wird.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen können wir zur Beschreibung der Methoden im einzelnen übergehen. Es ist hier zu unterscheiden zwischen analytischen und synthetischen Methoden. Die ersteren, bei denen die Temperatur konstant gehalten und die sich einstellende Konzentration ermittelt wird, kommen bei festen Stoffen und Gasen in erster Linie in Betracht, während bei Flüssigkeiten eine synthetische Methode, bei welcher die Konzentration gegeben ist und die Temperatur bestimmt wird, für die sie der Sättigungskonzentration gleich ist, bisher fast ausschließlich angewendet wurde.

a) Analytische Methoden.

Victor Meyer[1]) hat einen sehr zweckmäßigen Apparat beschrieben, der dann von L. Th. Reicher und Ch. M. van Deventer[2]), von H. Goldschmidt[3]) und von Pawlewski[4]) in etwas modifizierter Form angewendet worden ist.

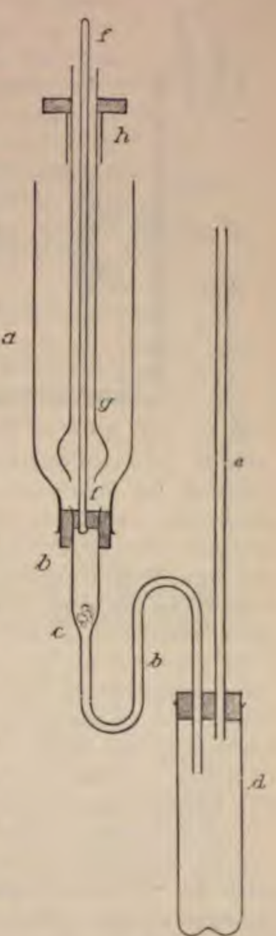


Fig. 2.

In dem Gefäß a (vgl. Fig. 2) von etwa 16 cm Länge und 3 cm Durchmesser befindet sich die feste Substanz und das Lösungsmittel, ferner ein Rührer und ein mit einem Gummischlauch versehener Glasstab, durch den das Gefäß zunächst von dem Rohre b abgeschlossen ist. Letzteres ist bei c trichterartig verengt und hier mit etwas Glaswolle oder auch mit einem kleinen Papierfilter versehen. Das umgebogene Rohr führt in das Wägegläschen d.

Bei Beginn des Versuches ist das Gefäß a durch den Glasstab geschlossen. Wenn dann die Substanz genügend lange unter Umrühren mit dem Lösungsmittel in Berührung war, wird durch Herausziehen des Glasstabes etwas von der Lösung abgelassen; diese gelangt, nachdem sie bei c filtriert worden ist, in das Wägegläschen d; das Filtrieren läßt sich dabei durch Saugen an dem Rohre e beschleunigen. Hierauf wird das Wägegläschen abgenommen, getrocknet, gewogen und der Inhalt analysiert. Der ganze Apparat befindet sich in einem Thermostaten[5]), in dessen Wand zweckmäßig eine Glasscheibe zur Beobachtung des Vorganges angebracht wird. Durch Wiederholung des Versuches nach einer Stunde oder längerer Zeit kann man sich überzeugen, ob die Lösung wirklich gesättigt war. Nach dieser Methode erhält man zunächst die in einem bestimmten Gewicht der Lösung enthaltene Substanzmenge, also die durch S_1 oder S_2 auf S. 3 bezeichnete Größe. Will man daraus die Raumlöslichkeit ableiten, so muß man auch noch das spezifische Gewicht der gesättigten Lösung bestimmen. Einfach, aber

[1]) B. B. **8**, 998 (1875).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **5**, 560 (1890).
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **17**, 153 (1895).
[4]) B. B. **32**, 1040 (1899).
[5]) Über die Konstruktion von Thermostaten, von denen es sehr viele zweckmäßige Formen gibt, vgl. W. Ostwald und R. Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chem. Messungen, Leipzig 1902, 78—101.

weniger genau, wäre es, zu dem Zwecke das Gefäß *d* mit einer Teilung zu versehen.

Die Methode eignet sich namentlich für Bestimmungen bei höherer Temperatur, weil der ganze Prozeß der Trennung der Lösung von der festen Substanz im Thermostaten stattfindet und daher Fehler durch Auskristallisieren oder Verdampfen vermieden werden.

Bei der von A. A. Noyes [1]) angegebenen und von vielen anderen in mehr oder minder modifizierter Form angewendeten Methode wird die Substanz mit dem Lösungsmittel in Flaschen in einem Thermostaten geschüttelt (vgl. Fig. 3). Durch die Mitte des letzteren geht eine horizontale Metallachse, an welcher die Flaschen durch Metallklammern oder Gummiringe fest montiert sind. Es können so leicht acht, unter Umständen auch mehr Flaschen gleichzeitig in Anwendung kommen. Sie werden je nach dem Versuchsobjekt 50—300 ccm fassen. Sie müssen natürlich sorgfältig verschlossen werden; am zweckmäßigsten ist es, über den Glas- oder besser Gummistopfen eine Gummikappe zu stülpen. Noch sicherer, aber umständlicher ist das Einschmelzen der Lösungen. Die Achse wird durch einen Heißluftmotor oder einen Elektromotor fortwährend gedreht. Etwa 20 Umdrehungen in der Minute genügen; dadurch werden die feineren Partikel des festen Stoffes in Suspension erhalten, während die gröberen an der Wand der Flasche herabrollen und somit auch fortwährend in Bewegung sind. Noch schneller wird man zum Ziele kommen, wenn man den Flaschen statt der Rotation durch eine Schüttelmaschine eine stoßweise Bewegung erteilt; doch ist dies wohl in der Regel überflüssig. Wenn man die Analyse vornehmen will, so läßt man zunächst die Flaschen auf einem durchbohrten Blech innerhalb des Thermostaten mindestens eine halbe Stunde stehen und nimmt dann mit Hilfe einer Pipette eine geeignete Menge der Lösung heraus. In den wenigsten Fällen setzt sich jedoch der feste Stoff vollständig zu Boden, es wird daher meistens notwendig sein, die Lösung zu filtrieren. Eine gewöhnliche Filtriervorrichtung ist indes in der Regel nicht brauchbar, es würden hier durch Verdampfen oder Auskristallisieren erhebliche Fehler entstehen können; jedenfalls müßte bei allen von der Zimmertemperatur abweichenden Versuchen die Filtration im Thermostaten erfolgen. Viel einfacher und zweckmäßiger ist es, vor die Pipette mittels eines Gummischlauches ein kurzes, mit Watte oder Glaswolle gefülltes Röhrchen anzusetzen. Diese muß natürlich vor jedem Versuch erneuert werden und wird zweckmäßig einmal mit der Lösung ausgewaschen.

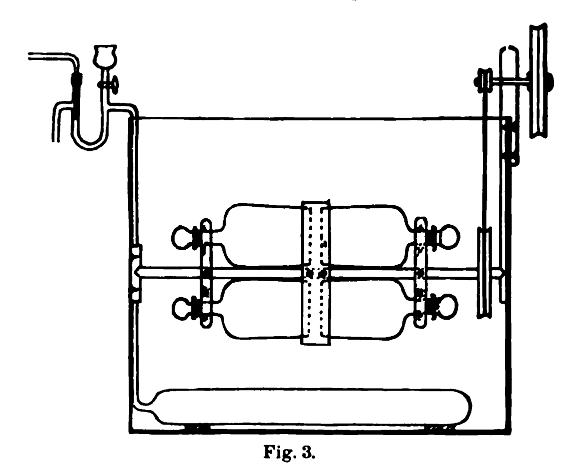


Fig. 3.

Zum Herausnehmen der Lösung kann man in der Regel eine gewöhnliche Pipette verwenden; man erhält so natürlich die räumliche Löslichkeit. Will man auch die auf Gewichtsmengen bezogene Löslichkeit kennen, so muß die Pipette gewogen werden. Dazu eignet sich die Form Fig. 4 oder die Landoltsche Pipette (Fig. 5), die mit zwei Glaskappen versehen ist, oder endlich eine gewöhnliche Pipette mit zwei Hähnen. Die beiden letzteren Formen können mit einer Teilung versehen werden, wodurch eine gleichzeitige Bestimmung der auf das Volumen

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 9, 606 (1892).

der auf Gewichtsmengen bezogenen Löslichkeit möglich wird. Die Pipette zwei Hähnen eignet sich namentlich auch für Bestimmungen bei höherer nperatur, da eine Verdampfung verhindert werden kann. In iem Falle wird sie vor dem Versuche evakuiert. Auch kann ı hier diese oder eine der anderen angeführten Pipettenformen einem Glasmantel umgeben, in dem sich Wasser von der Tematur des Thermostaten befindet.

Diese Methode hat namentlich den Vorteil, daß sie die gleichige Ausführung von acht und mehr Bestimmungen erlaubt; nur hohen Temperaturen dürfte sie an Genauigkeit etwas hinter dergen von VICTOR MEYER zurückstehen.

Man hat auch hier natürlich den Versuch so lange fortzusetzen, zwei aufeinander folgende Bestimmungen das gleiche Resultat eben.

Die Analyse der abgelassenen Lösung wird ja nach dem vorenden Stoff in verschiedener Weise auszuführen sein. Wenn ängig, ist eine maßanalytische Bestimmung am einfachsten l genauesten. Gewichtsanalytische Bestimmungen sind in der zel umständlich. Bei vielen Salzen und namentlich bei den isten Nichtelektrolyten wird sich als einfachstes und häufig eines Mittel das Eindampfen und Wägen des Rückstandes erıen; die letzten Teile des Lösungsmittels lassen sich hier aber ıfig schwer entfernen. Da das Eindampfen auf dem Wasserbad ır lange Zeit beansprucht, bedient man sich zweckmäßig nach EVOR[1]) beiderseitig ausgezogener Glasröhrchen von ca. 10 ccm Inhalt, soıannter „Enten", die mit einer lose übergeschobenen Zugröhre ver-.en werden.

Fig. 4.

Ferner sind physikalische Methoden hier häufig mit großem rteil anwendbar. Dichte, Brechungsindex usw. sind zwar in den isten Fällen anwendbar, stehen aber in der Regel an Genauigkeit ter den chemischen Methoden zurück. Kolorimetrische Messungen er die Messung der Drehung der Polarisationsebene sind in ihrer Anndbarkeit auf spezielle Fälle beschränkt.

Fig. 5.

Verwendung der elektrischen Leitfähigkeit.

Ungleich wichtiger als die genannten physikalischen Methoden, ja vielen Fällen unersetzlich für Löslichkeitsbestimmungen an Salzen ist : Messung der elektrischen Leitfähigkeit. Seit der Ausbildung der KOHLRAUSCHıen Methode[2]) ist sie die einfachste und genaueste Gehaltsbestimmung für sungen von Elektrolyten in Wasser.

Zunächst kann man die Leitfähigkeit mit Vorteil benutzen, um das zeit:he Fortschreiten des Sättigungsprozesses zu verfolgen. Die leicht löshen Salze mehrwertiger Metalle brauchen sehr lange Zeit, bevor Sättigung eintreten ist, und deshalb ist es hier von Wichtigkeit, ein Mittel zur Hand zu ben, um sich zu überzeugen, ob die Konzentration noch eine Veränderung erırt oder ob sie konstant geworden ist. Dazu hat VAN'T HOFF[3]) die elektrische itfähigkeit mit gutem Erfolg verwendet, die namentlich den Vorteil einer sehr hnellen Meßbarkeit besitzt, da man nichts von der Lösung herauszunehmen aucht.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 7, 469 (1891).

[2]) Eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens und aller dabei zu beachtenden Vorsichtsßregeln und das ganze bis zur Zeit des Erscheinens gesammelte Material enthält die Monophie von F. KOHLRAUSCH und L. HOLBORN, Das Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig, ubner 1898.

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie 6, 59 (1900).

Dann kann man auch die Konzentration der abgezogenen gesättigten Lösung sehr zweckmäßig durch Messung ihrer Leitfähigkeit ermitteln. Man wird hier in der Regel die Lösung mit einer bekannten Menge Wasser verdünnen; auf die Reinheit des letzteren ist sorgfältig zu achten. Da für die meisten Salze genaue und ausgedehnte Untersuchungen des Leitvermögens bei verschiedenen Konzentrationen vorliegen, und auch, wenn dies nicht der Fall sein sollte, die erforderlichen Messungen leicht ausführbar sind, kann man aus den Tabellen oder Kurven die Konzentration ermitteln.

Von besonderer Wichtigkeit und vielfach unersetzlich ist nun diese Methode bei sehr schwer löslichen Stoffen, den analytisch als „unlöslich" betrachteten Niederschlägen, wie Chlorsilber, Baryumsulfat usw. [1]). Die früher auf anderem Wege durch Eindampfen der gesättigten Lösung von FRESENIUS und anderen ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen dieser Salze haben Werte ergeben, die teilweise viel zu groß waren. Für noch schwerer lösliche Salze, wie Jodsilber, versagen diese Methoden vollkommen.

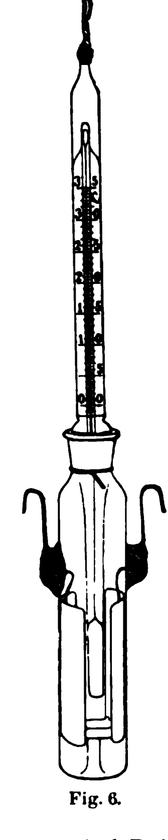


Fig. 6.

Hier ist eine erhebliche Vereinfachung der Bestimmung dadurch möglich, daß die Messung ohne Entfernung des Niederschlages geschehen kann.

Nach KOHLRAUSCH, der zuerst derartige Bestimmungen ausführte, verfährt man dabei folgendermaßen: Als Elektrodengefäß verwendet man das in beistehender Figur 6 abgebildete Gefäß. Dasselbe ist, wenn man ohne Thermostaten arbeitet, mit einem eingeschliffenen Thermometer verschlossen; sonst genügt ein gut sitzender Glasstopfen, den man noch mit einer Gummikappe überzieht. Der Inhalt beträgt 15—50 ccm, die Elektroden haben 5—8 qcm Querschnitt. Die Elektroden werden bei sehr schwer löslichen Salzen besser gar nicht, sonst nur schwach platiniert. Sie sollen etwas oberhalb des Bodens (ca. 1 cm) enden, weil manche Salze, z. B. Jodsilber, im festen Zustande eine Leitfähigkeit haben, welche gegenüber derjenigen der Lösung nicht vernachlässigt werden kann.

Das Salz muß sorgfältig und wiederholt mit reinstem Wasser gewaschen werden, was zweckmäßig im Elektrodengefäß selbst geschehen kann. Zeigt sich bei einem neuen Aufguß von Wasser nach Eintritt der Sättigung der gleiche Wert wie vorher, so kann man annehmen, daß der Niederschlag vollständig ausgewaschen war; dagegen darf man aus einer Abnahme der Leitfähigkeit bei einem neuen Aufguß nicht mit Sicherheit schließen, daß dies nicht der Fall war. Es kann hier nämlich auch Adsorption an den Elektroden oder die kleine Korngröße diesen Effekt haben.

Auf Reinheit des verwendeten Wassers ist besondere Sorgfalt zu verwenden. Sie wird kontrolliert durch seine Leitfähigkeit, welche höchstens 10^{-6} (Ohm^{-1} cm^{-1}) betragen soll. Atmen in der Nähe des Wassers ist zu vermeiden. Die so in das Wasser eindringende Kohlensäure kann die Leitfähigkeit, z. B. beim Jodsilber, um das 40fache des Leitvermögens der gesättigten Lösung erhöhen. Natürlich ist auch auf das Glas, das mit der Lösung in Berührung kommt, zu achten, und nur sorgfältig durch heißes Wasser von allem Löslichen befreites Jenaer Glas zu verwenden.

Diese Methode gibt natürlich nicht direkt die Konzentration: doch ist es gerade hier bei den ganz schwer löslichen Salzen leicht möglich, diese aus der

[1]) Man vergleiche hierüber außer der genannten Schrift von KOHLRAUSCH und HOLBORN: KOHLRAUSCH und F. ROSE, Sitzungsber. der k. preuß. Akad. vom 18. Mai 1893; Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 234 (1893); A. F. HOLLEMAN, Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 125 (1893); F. KOHLRAUSCH, Zeitschr. f. phys. Chem. 44, 197 (1903); W. BÖTTGER, Zeitschr. f. phys. Chem. 46, 521 (1903).

Leitfähigkeit mit einer ausreichenden und diejenige der Messung in den meisten Fällen übersteigenden Genauigkeit zu berechnen.

Diese Lösungen können nämlich, da sie ungemein verdünnt sind, mit großer Annäherung als vollkommen dissoziiert angesehen werden. Demnach ist der Grenzwert, dem die äquivalente Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung zustrebt, hier praktisch erreicht. Man kann also hier die äquivalente Leitfähigkeit

$$\Lambda = \Lambda_\infty = l_a + l_k$$

setzen, wobei l_a und l_k die Wanderungsgeschwindigkeiten des Anions bzw. Kations bedeuten. Letztere sind aber für alle häufiger vorkommenden Ionen bekannt. Die beobachtete spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ ist aber mit der äquivalenten Leitfähigkeit und der Konzentration η durch die Gleichung:

$$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$$

verbunden, so daß sich

$$\eta = \frac{\varkappa}{l_a + l_k}$$

ergibt. Der so erhaltene Wert von η ist bei Verwendung der üblichen Einheit der Leitfähigkeit und Wanderungsgeschwindigkeit die in 1 ccm enthaltene Anzahl von Grammäquivalenten.

Die Fehler, welche infolge von unvollständiger Dissoziation vorkommen, sind in der Regel nicht bedeutend. Auch ist es nicht schwer, hierfür eine genügend genaue Korrektion anzubringen. Viel bedenklicher sind die bei den Salzen schwacher Säuren oder Basen, wie z. B. beim Baryumkarbonat oder Thalliumchlorid, infolge der Hydrolyse entstehenden Fehler. Hier ist zur Zeit eine genaue Berechnung der Löslichkeit aus der Leitfähigkeit nicht möglich.

Verwendung der elektromotorischen Kraft.

Ein weiteres, sehr wichtiges Mittel zur Messung der Löslichkeit besitzen wir in einer anderen elektrischen Methode, nämlich in der Messung der elektromotorischen Kraft.

Dies ist wieder namentlich für die ganz schwer löslichen Salze von Wichtigkeit und gibt gerade hier die besten Resultate, ja sie reicht sogar in die Gebiete der kleinsten Konzentrationen hinein, bei denen auch die Messung mittels der elektrischen Leitfähigkeit versagt. Dagegen steht sie an Genauigkeit namentlich bei relativ leicht löslichen Stoffen hinter dieser zurück.

Was das Verfahren der Messung selbst anbetrifft, so kann hier nicht näher darauf eingegangen werden; es sei daher nur erwähnt, daß es weder schwierig ist, noch besonders kostspielige Apparate erfordert, und daß am zweckmäßigsten die Kompensationsmethode mit einem Kapillarelektrometer oder Galvanometer als Nullinstrument angewendet wird [1]).

Die Möglichkeit, aus einer elektromotorischen Kraft Löslichkeiten zu berechnen, ist gegeben durch die Theorie der galvanischen Kette von NERNST [2]). Nach dieser läßt sich die elektromotorische Kraft eines Elementes, das aus zwei Elektroden des gleichen Metalles in Lösungen, welche dieses Metall als Ion in den Konzentrationen c_1 und c_2 enthalten, durch die Formel

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{c_1}{c_2} \quad ,$$

[1]) Näheres über die experimentelle Ausführung findet man angegeben in: KOHLRAUSCH, Lehrb. d. prakt. Phys. 9. Aufl., Leipzig und Berlin 1901, 428—430; OSTWALD-LUTHER, Hand- und Hilfsbuch usw. 2. Aufl., Leipzig 1902, 367—390; GOODWIN, Zeitschr. f. phys. Chem. **13**, 577 (1894).

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 129 (1889).

darstellen, in welcher T die absolute Temperatur, n die Wertigkeit des Metalles bedeutet, wobei wir, was in den meisten Fällen erlaubt ist, die zwischen den zwei Lösungen bestehende Potentialdifferenz vernachlässigen: ist dies nicht angängig, so kann man sie berechnen oder beliebig klein machen, indem man beiden Lösungen einen großen Überschuß eines indifferenten Elektrolyten, z. B. von Salpeter, zusetzt[1]. R ist dabei die Gaskonstante und hat, wenn die elektromotorische Kraft in Volt ausgedrückt wird, den Wert 0,0000861.

Führen wir statt der natürlichen die dekadischen Logarithmen ein, so haben wir diesen Wert noch mit 2,3026 zu multiplizieren, so daß sich ergibt:

$$E = \frac{0{,}0001983\,T}{n} \, {}^{10}\log \frac{c_1}{c_2} \text{ Volt.}$$

Für Zimmertemperatur ($T = 273 + 18$) wird dann

$$E = \frac{0{,}0577}{n} \, {}^{10}\log \frac{c_1}{c_2} \text{ Volt.}$$

Eine Elektrode ist also im Gegensatz zu den vorausgehenden Methoden ein Reagens nur auf das fragliche Metallion, die elektromotorische Kraft liefert uns nur die Konzentration des letzteren, während das Anion und die anderen in der Lösung befindlichen Stoffe dafür vollkommen gleichgültig sind.

Wir umgeben nun die eine Elektrode mit einer Lösung eines normal, d. h. nahezu vollständig dissoziierten Salzes des betreffenden Metalles, die z. B. $^1/_{10}$ normal sei. Dann können wir $c_1 = 0{,}1$ setzen, oder, wenn es sich um große Genauigkeit handelt, auch den Dissoziationsgrad für diese Verdünnung, die Konzentration des betreffenden Metallions, genau berechnen. Die andere Elektrode umgeben wir mit einer gesättigten Lösung des zu untersuchenden Salzes in Wasser oder besser in einem indifferenten Elektrolyten, der mit dem Salz kein Ion gemeinsam hat. Dann gibt uns die Formel direkt die Konzentration c_2, d. h. die molekulare Konzentration an dem Ion des betreffenden Metalles, die mit der molekularen Löslichkeit identisch ist.

Häufig verfährt man jedoch so, daß das unlösliche Salz in der Lösung eines gleichionigen Salzes gelöst wird, z. B. Chlorsilber in Chlorkaliumlösung.

Dadurch wird die Löslichkeit vermindert (vgl. Kapitel X). Nach dem Massenwirkungsgesetz muß dann immer $c_2 c' = A$, d. h. konstant sein, worin c_2 die Konzentration des Metallions, also in dem erwähnten Beispiel des Silberions, c' diejenige des Anions, hier des Chlors ist. c_2 ist durch die Messung der elektromotorischen Kraft gefunden, c' ist ebenfalls bekannt, also ist A berechenbar. Die Löslichkeit in reinem Wasser ist dann

$$c_0 = \sqrt{A}\,,$$

denn wenn wir reines Salz zu Wasser lösen, haben wir

$$c_2 = c' = c_0\,.$$

In dieser Weise sind namentlich von Goodwin[2] und Abegg[3] die Löslichkeiten einer großen Anzahl von Salzen des Silbers, Quecksilbers und Thalliums bestimmt worden.

Über die Zahlenwerte vergleiche man die Tabelle XIII auf S. 125 u. f.

[1] W. Nernst, Theor. Chem. 4. Aufl., Stuttgart 1903, 706; vgl. ferner: St. Bugarszky, Zeitschr. f. anorg. Chem. 14, 150 (1897); Abegg und Bose, Zeitschr. f. phys. Chem. 30, 5 (1899); O. Sackur, Zeitschr. f. phys. Chem. 38, 129 (1901).

[2] Zeitschr. f. phys. Chem. 13, 577 (1894).

[3] Zeitschr. f. phys. Chem. 40, 1 (1902).

b) Synthetische Methoden.

Bei den synthetischen Methoden geht man aus von einer Lösung von bestimmtem Gehalt und sucht die Temperatur auf, bei welcher diese Lösung gesättigt ist. Stellt man eine Reihe von derartigen Versuchen in geeigneten Konzentrationsabständen an, so kann man auch hier eine Löslichkeitskurve ermitteln, aus der sich dann der Wert der Löslichkeit für beliebige Temperaturen durch Interpolation erhalten läßt.

Die Beobachtung selbst wird in der Weise ausgeführt, daß man einen kleinen Kristall in eine Lösung bringt, deren Konzentration bekannt ist, und sich nun zunächst überzeugt, ob der Kristall größer oder kleiner wird, dann eine Temperatur aufsucht, bei welcher das Umgekehrte der Fall ist, und so schließlich möglichst enge Grenzen feststellt, innerhalb deren die gesuchte Temperatur liegen muß [1]).

Die Methode ist natürlich nur bei Fällen mit großem Temperaturkoeffizienten brauchbar, steht aber an Genauigkeit wohl immer hinter der analytischen zurück.

Doch gibt es viele Fälle, in denen sie den Vorzug verdient, so wenn eine sichere und einfache Bestimmungsmethode der gelösten Substanz nicht zur Verfügung steht, dann aber namentlich bei hohen Temperaturen, die ein Arbeiten im geschlossenen Gefäß erfordern.

Etwas verschieden in der experimentellen Ausführung wird diese Methode, wenn es sich um Lösungen handelt, die sehr viel von dem gelösten Stoff enthalten. Sie wird dann zu einer Gefrierpunktsbestimmung, denn letztere ist ja nichts anderes als die Bestimmung der Temperatur, bei welcher der ausgeschiedene feste Stoff mit der Lösung im Gleichgewicht steht.

Der Unterschied gegen die vorausgehende Methode, bei welcher das Wachsen oder Abnehmen eines Kristalles beobachtet wird, liegt darin, daß man hier auf den Eintritt des Gleichgewichtes ausschießlich aus dem Gang des Thermometers schließt. Man kühlt die Lösung langsam ab und beobachtet das Thermometer. Dasselbe sinkt zuerst langsam unter den Gefrierpunkt. Wenn dann der erste Kristall entsteht, was entweder von selbst geschieht oder auch durch Impfen eingeleitet werden kann, steigt das Thermometer plötzlich auf den Gefrierpunkt und bleibt hier lange Zeit stehen.

Für die praktische Ausführung hat sich der Apparat von Beckmann [2]) als außerordentlich handlich und bequem bewährt.

In neuerer Zeit ist es dann gelungen, durch sorgfältige Untersuchung aller Fehlerquellen die Genauigkeit erheblich zu steigern [3]). Zu achten ist dabei vor allem auf die Temperatur der das Gefriergefäß umgebenden Kältemischung, die nicht mehr als 1—2° unter dem zu erwartenden Gefrierpunkt liegen soll, ferner auf gleichmäßiges und ausreichendes Rühren. Die von Beckmann angegebene Form des in $^1/_{100}{}^0$ geteilten Thermometers reicht fast immer aus; sollte dies nicht der Fall sein, so kann man mit einer thermoelektrischen Temperaturmessung die Empfindlichkeit beliebig steigern (Hausrath). Infolge der Ausscheidung des Eises oder allgemeiner des gelösten Stoffes tritt eine geringe Konzentrationsänderung ein, die sich aber aus dem Grad der Unterkühlung leicht berechnen läßt.

---

[1]) F. Guthrie, Phil. Mag. (V) **18**, 105 (1884); Alexejew, Wied. Ann. **28**, 330 (1886); J. Schröder, Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 453 (1893); Étard, Ann. de chim. et phys. (VII) **2**, 508 (1894).

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 638 (1888); **7**, 323 (1891); **21**, 239 (1896); **44**, 169 (1903); Ostwald-Luther, 288—301; F. M. Raoult, Cryoscopie, Scientia Nr. 13, Paris, C. Naud 1901.

[3]) Nernst und Abegg, Zeitschr. f. phys. Chem. **15**, 681 (1894); R. Abegg, Zeitschr. f. phys. Chem. **20**, 207 (1896); Raoult, Zeitschr. f. phys. Chem. **27**, 617 (1898); A. Hausrath, Drudes Ann. **9**, 522 (1902).

Die Methode ist ohne weiteres als Löslichkeitsbestimmung verwendbar, wenn die Lösung viel von dem ausgeschiedenen Stoff enthält und die Temperatur nicht zu weit von der Zimmertemperatur entfernt liegt.

2. Flüssigkeiten.

a) Analytische Methoden.

Hier ist eine analytische Methode nur relativ selten anwendbar, weil nur sehr wenige der in Betracht kommenden Stoffe durch Eindampfen oder auf analytischem Wege schnell und genau bestimmt werden können. Wenn dies der Fall ist, bietet die Ausführung der Messung keine Schwierigkeit, da die Einstellung des Gleichgewichtes hier sehr rasch erfolgt. Man läßt die beiden Schichten sich trennen, was nur in einigen Fällen längere Zeit beansprucht, nimmt dann von jeder eine geeignete Menge heraus und analysiert sie.

Eine zweite Methode beruht auf der direkten volumetrischen Messung der von dem Lösungsmittel aufgenommenen zweiten Flüssigkeit. Nach HERZ[1]) verfährt man dabei in folgender Weise: In eine langhalsige Flasche, die 1000 ccm des Lösungsmittels enthält, läßt man von einer gewogenen Menge der zu lösenden Flüssigkeit zunächst so viel zufließen, daß nach der Auflösung noch ein Überschuß vorhanden ist. Durch Wiederholung kann man dann schließlich genau den Punkt ermitteln, wo ein Tropfen, dessen Gewicht bestimmbar ist, den Überschuß darstellt. Durch Wägung der zu lösenden Flüssigkeit vor und nach dem Versuch ermittelt man die Gewichtsmenge. Die Methode eignet sich namentlich für sehr schwer lösliche Substanzen.

Eine andere gelegentlich angewendete Form dieses Verfahrens, die auf Messung der Änderung der Volumina der beiden Flüssigkeiten nach dem Auflösen beruht, gibt nur approximative Resultate, da der Lösungsvorgang mit Volumenänderungen verbunden zu sein pflegt, die oft sehr erheblich sind.

b) Synthetische Methoden.

Während bei festen Stoffen die synthetischen Methoden, d. h. diejenigen, bei denen man die Substanzen in bekanntem Gewichtsverhältnis zusammenbringt und dann die Temperatur bestimmt, bei der diese Lösung eben gesättigt ist, in der Regel wenige Vorteile bietet, ist diese bei Flüssigkeiten den vorausgegangenen weit überlegen, namentlich was vielseitige Verwendbarkeit und dann auch, was Genauigkeit anlangt. Man verfährt hier zweckmäßig in folgender Weise[2]):

Gewogene Mengen der beiden Flüssigkeiten werden mittels eines kapillaren Trichters in ein Glasröhrchen eingefüllt und dieses zugeschmolzen. Man bringt dann das Röhrchen in ein größeres mit Wasser (bei höheren Temperaturen Paraffin) gefülltes Becherglas und erhitzt dieses so lange, bis die Flüssigkeiten vollständig gelöst sind. Dabei ist es natürlich notwendig, das Röhrchen gut umzuschütteln. Dann kühlt man ab, bis eine Trübung eintritt. Durch Erhitzen kann man diese wieder zum Verschwinden bringen und wenn man das einigemal wiederholt und immer langsamer die Temperatur sich ändern läßt, so gelingt es leicht, die Sättigungstemperatur genau festzustellen. Man kann als diese das Mittel aus der Temperatur des Eintrittes und des Verschwindens der Trübung annehmen, die in der Regel nur um wenige Zehntel Grad auseinander liegen, in günstigen Fällen noch weniger als ein Zehntel.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2669 (1898).
[2]) W. ALEXEJEW, Wied. Ann. **28**, 306 (1886); V. ROTHMUND, Zeitschr. f. phys. Chem. **26**, 444 (1898).

Dabei muß man aber beachten, daß bei derartigen Lösungen, wenn sie h in der Nähe des sogenannten kritischen Lösungspunktes befinden, auch ne Trübung der Lösung auftritt, die sogenannte „kritische Trübung“, welche it der die Trennung in zwei Phasen anzeigenden, durch die Abscheidung feiner röpfchen hervorgebrachten Trübung nicht verwechselt werden darf. (Genaueres arüber wird im Kapitel V, S. 76 u. f. mitgeteilt werden.) Beide Erscheinungen ind indes leicht voneinander zu unterscheiden Im Zustande der „kritischen Trübung“ ist die Lösung zwar opalisierend, aber durchsichtig und bleibt beliebig ange vollkommen homogen. Die Abscheidung der zweiten Phase jedoch wird durch das Auftreten einer dicken, undurchsichtigen Wolke in der Flüssigkeit eingeleitet und unmittelbar darauf beobachtet man ein Niedersinken der schwereren Schicht und die Entstehung einer Trennungsfläche zwischen den zwei Phasen.

Das Vorausgehende gilt für eine mit der Temperatur zunehmende Löslichkeit; bei abnehmender verfährt man natürlich umgekehrt, aber sonst analog.

In der Nähe eines Maximums oder Minimums oder überhaupt in Gebieten, in denen die Löslichkeit sich wenig mit der Temperatur verändert, wird die Methode sehr ungenau; dagegen in der Nähe der kritischen Lösungstemperatur sehr genau.

Man erhält so verschiedene Punkte der Löslichkeitskurve und kann letztere durch passende Wahl der untersuchten Konzentrationen vollständig festlegen. Durch Interpolation, am einfachsten auf graphischem Wege, ermittelt man dann leicht die zu einer bestimmten Temperatur gehörigen Löslichkeiten.

Diese Methode ist die einzige, die bisher in größerem Umfange zur Bestimmung der Löslichkeit von Flüssigkeiten angewendet wurde. Sie hat vor allem den großen Vorteil, daß sie auch, da in zugeschmolzenen Gefäßen gearbeitet wird, ohne Schwierigkeiten Bestimmungen auszuführen erlaubt, die weit über dem Siedepunkt des Gemisches liegen.

3. Gase.

Da die Löslichkeit eines Gases stark vom Druck abhängt, ist hier immer auch eine Angabe des letzteren notwendig. Wir betrachten zunächst die Methoden, bei denen sich der gelöste Stoff bei Zimmertemperatur im gasförmigen Zustande befindet.

a) Direkte analytische Methode.

Wenn es sich um eine chemisch leicht zu bestimmende Substanz handelt, so kann man analog wie bei den festen Stoffen verfahren. Man sättigt die Flüssigkeit durch Schütteln mit dem Gase, was im Gegensatz zu dem Verhalten fester Stoffe in verhältnismäßig kurzer Zeit zum Gleichgewichtszustand führt, und ermittelt dann analytisch die aufgelösten Mengen.

Geschieht die Messung unter Atmosphärendruck, so ist natürlich der Barometerstand abzulesen; unter allen Umständen muß der Druck gemessen werden.

b) Messung der absorbierten Menge.

In den meisten Fällen ist jedoch eine andere Methode vorzuziehen, bei welcher die aufgelöste Gasmenge statt auf analytischem Wege durch Messung des absorbierten Volumens bestimmt wird, analog wie bei der vorigen Seite für Flüssigkeiten beschriebenen Methode von Herz. Die Methode ist von einer viel gemeineren Verwendbarkeit als die erstgenannte, denn sie ist auch für die se, wie Wasserstoff, Stickstoff usw., bei denen eine chemische Bestimmung ht oder nicht einfach ausführbar ist, brauchbar. Sie ist aber auch in den eren Fällen in der Regel einfacher als die erste und daher wohl immer ihr uziehen.

Im Prinzip hat R. BUNSEN die Methode zuerst angewendet; eine ge
und zweckmäßigere Form wurde ihr dann im Anschluß an einen älteren :

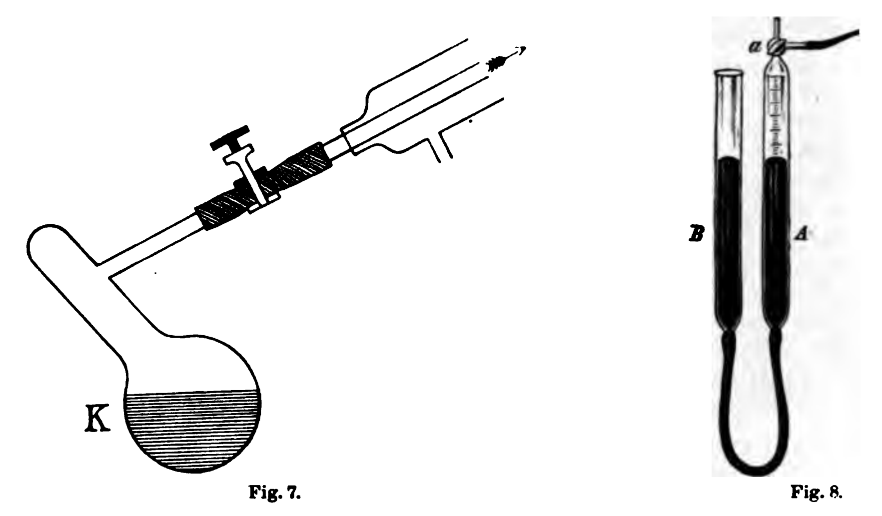


Fig. 7. Fig. 8.

von HEIDENHAIN und MEYER nach der Angabe von W. OSTWALD durch ST. G
und AL. WALFISZ [1]) und durch W. TIMOFEJEFF [2]) gegeben. Fast alle neueren :
über Gaslöslichkeit sind nach dieser Methode au
worden, an welcher durch H. STEINER [3]), G. JUS
F. W. SKIRROW [5]) verschiedene Verbesserungen ang
wurden.

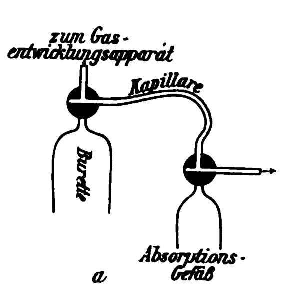
Fig. 9.

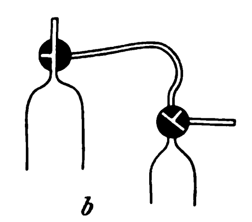
Vor Ausführung der Messung muß man das L
mittel vollkommen gasfrei machen. Zu
Zwecke kocht man dasselbe längere Zeit in
starken Rundkolben an einer gut ziehenden
luftpumpe, bis es ein metallisches Klappern hö
Dann wird der Kolben durch einen Schlauch mit Q
hahn abgeschlossen (Fig. 7). Eine etwas kompl
Vorrichtung, die sich auch für Gummi angreifende
keiten eignet, ist von JUST beschrieben worden.

Der Apparat selbst (Fig. 8) besteht aus d
sorptionsgefäß c und einer geteilten Bürette mit
rohr; noch zweckmäßiger ist hierfür eine An
(Fig. 9) mit einem festen Niveaurohr und einem
lichen Quecksilbergefäß. Die Bürette wird n
Absorptionsgefäß durch ein biegsames kapillar
aus Blei oder besser aus Stahl mit Bleiumhüll
bunden. Diese wird über die kapillaren
sätze der beiden Gefäße geschoben und gut
wozu man Marineleim oder Metallkitt mit eine
zug von Harzkitt verwenden kann. Die Dim
der beiden Gefäße müssen, je nachdem es sich
schwerer oder leichter lösliches Gas handelt, ver
gewählt werden. Für schwerlösliche Gase, wie Wasserstoff, Stickstoff us

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1, 70 (1887).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 141 (1890).
[3]) Wied. Ann. 52, 275 (1894).
[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. 37, 342 (1901).
[5]) Zeitschr. f. phys. Chem. 41, 139 (1902).

etwa 0,02), macht man das Absorptionsgefäß etwa zehnmal so groß wie
ette, für Gase, wie Kohlendioxyd, deren Löslichkeit sich dem Werte 1
etwa ein drittel so groß. Sowohl die Kapillare als das Absorptionsgefäß
en durch einen Dreiweghahn geschlossen, letzteres trägt unten noch einen
:n Hahn. Für genaue Messungen empfiehlt es sich, die Bürette und das
ohr in einen weiten, mit Wasser gefüllten Glasmantel zum Konstanthalten
nperatur und das Absorptionsgefäß in einen Thermostaten zu bringen.
im Beginn der Versuche wird zunächst durch Heben des Niveaugefäßes
'ette ganz mit Quecksilber gefüllt, dann die beiden Dreiweghähne so
daß das Gas die Bleikapillare durchströmt und
ach außen geführt wird. (Fig. 10, Stellung *a*.)
s wird vorher durch eine Waschflasche mit dem
:mittel geleitet, damit es an diesem gesättigt ist.
dreht man den Hahn der Bürette in die Stellung *b*
ßt das Gas in diese eintreten, während das
ionsgefäß geschlossen ist. Hierauf werden die
wie in *c* gestellt und das Volumen der in der
enthaltenen Gasmenge abgelesen. Dann wird
leben des Niveaurohres und Öffnen des unteren
c eine passende Menge des Gases in das Ab-
sgefäß eingelassen. Die dabei austretende Menge
sungsmittels wird in einem Meßkölbchen oder
ürette abgemessen, oder kann auch, wenn sein
hes Gewicht bekannt ist, gewogen werden.
schüttelt man das Gefäß, am besten im
staten, so lange, bis keine weitere Absorption
Gleichzeitig folgt man mit dem Niveaurohr
le Quecksilberniveaus auf gleicher Höhe stehen.
ich wird der Barometerstand, die Temperatur
ette und das in ihr befindliche Gasvolumen ge-
wobei natürlich die Quecksilbersäulen im
ohr und der Bürette auf gleicher Höhe stehen





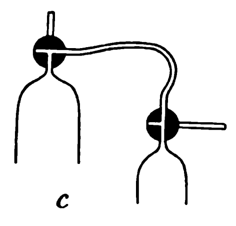


Fig. 10.

ː Löslichkeit eines Gases wird am besten definiert
Verhältnis, in dem das Volumen einer gewissen
des Gases zu dem Volumen der Lösung steht,
gesättigt diese Menge enthält, wenn der Druck
Temperatur die gleichen sind. Diese Größe α
h dem HENRYschen Gesetz unabhängig vom
vgl. unten Kapitel VI, 3., S. 84 u. f.).
V_1 das ursprüngliche an der Bürette abgelesene
n, V_2 das Volumen nach Schluß des Versuches
das Volumen der aus dem Absorptionsgefäß abgelassenen Flüssigkeit, so
Gasmenge $V_1 - V_2 - V_a$ absorbiert worden, und demnach, wenn V_f das
ı der absorbierenden Flüssigkeit, also der nach dem Ablassen in das Meß-
ı Absorptionsgefäße zurückbleibenden Flüssigkeitsmenge ist, die Löslichkeit

$$\alpha = \frac{V_1 - V_2 - V_a}{V_f} .$$

:se Formel setzt voraus, daß der Druck und die Temperatur während
suches konstant bleiben und daß Bürette und Absorptionsgefäß gleiche
ıtur haben.
mplizierter wird die Berechnung, wenn diese Bedingungen nicht erfüllt
Dann muß alles auf die Temperatur des Absorptionsgefäßes und den

Barometerstand am Ende des Versuches reduziert werden. Man hat also nach dem BOYLE-GAY-LUSSACschen Gesetz, wenn b_1 den Barometerstand bei der ersten Ablesung, b_2 bei der zweiten Ablesung, T die Temperatur am Absorptionsgefäß, die konstant bleibt, T_1 die Temperatur in der Bürette am Anfang, T_2 am Schluß und h, h_1, h_2 die zu diesen Temperaturen gehörenden Dampfdrucke des Lösungsmittels bedeuten, für V_1 zu setzen:

$$V_1' = V_1 \frac{b_1 - h_1}{b_2 - h} \cdot \frac{T}{T_1}$$

und für V_2

$$V_2' = V_2 \frac{b_2 - h_2}{b_2 - h} \cdot \frac{T}{T_2} \quad ,$$

so daß man für die Löslichkeit erhält

$$\alpha = \frac{V_1 \frac{b_1 - h_1}{b_2 - h} \cdot \frac{T}{T_1} - V_2 \frac{b_2 - h_2}{b_2 - h} \cdot \frac{T}{T_2} - V_a}{V_f} \quad .$$

Etwas einfacher wird die Formel, wenn man mit trockenem Gas arbeitet, wobei man sich aber natürlich hüten muß, das Gas aus dem Absorptionsgefäß in die Bürette treten zu lassen, und wenn man den Barometerstand und die Bürettentemperatur während des Versuches als konstant ansehen darf. Es ist dann $T_1 = T_2$ und $b_1 = b_2$, und für $b_1 - h_1$ bzw. $b_2 - h_2$ ist b_1 einzusetzen, so daß sich ergibt:

$$\alpha = \frac{(V_1 - V_2) \frac{b_1}{b_1 - h} \frac{T}{T_1} - V_a}{V_f} \quad .$$

c) Messung des Dampfdruckes.

Man kann nun auch umgekehrt von einer Flüssigkeit, deren Konzentration bekannt ist, ausgehen, und den Teildruck oder, was auf dasselbe hinauskommt, die Zusammensetzung des mit ihr im Gleichgewichte stehenden Dampfes messen. Die Methode wird dann zu einer Dampfdruckmessung. Sie eignet sich auch für Fälle, in denen der Stoff, dessen Löslichkeit im gasförmigen Zustande gemessen werden soll, bei den Bedingungen des Versuches zum Teil flüssig ist.

Zur Messung von Dampfdrucken kann man statische oder dynamische Methoden verwenden, doch kommen hier hauptsächlich die letzteren in Betracht. Man leitet einen Strom von Luft oder von einem anderen Gas durch die Flüssigkeit in einem Apparat, der eine genügende Berührung der Flüssigkeit mit dem Luftstrom erlaubt, und bestimmt die von demselben mitgeführte Menge des gelösten Stoffes. Da man die Zusammensetzung der Flüssigkeit kennt und dieselbe, wenn nicht zu große Mengen verdampfen, als konstant angesehen werden kann, so erhält man durch Analyse des Dampfes alle erforderlichen Daten.

Wenn nur der eine Bestandteil merklich flüchtig ist, ist die Ausführung sehr einfach. Es genügt dann, durch Wägung die weggeführte Menge zu ermitteln[1]).

Wenn Lösungsmittel und gelöster Stoff flüchtig sind, so muß der Dampf analysiert werden. Die Analyse kann entweder auf chemischem Wege, wie bei Schwefelwasserstoff, geschehen, oder, wenn dies unmöglich oder zu zeitraubend ist, durch physikalische Methoden, z. B. die Lichtbrechung[2]). Sehr genau und

[1]) Näheres über die experimentelle Ausführung und die Anwendung dieser Methode findet sich in den Arbeiten von J. WALKER, Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 602 (1888); WILL und BREDIG, B. B. **22**, 1084 (1889). J. W. DOYER, Zeitschr. f. phys. Chem. **6**, 481 (1890).

[2]) ZAWIDSKY, Zeitschr. f. phys. Chem. **35**, 129 (1900).

nfach ist es, wenn es sich um einen flüchtigen Elektrolyten, wie Salzsäure oder nmoniak, handelt, diesen in einer Vorlage in Wasser zu absorbieren und die ·itfähigkeitsänderung des vorgelegten Wassers zu messen. Besonders in letz-:em Falle ist die Methode sehr sorgfältig ausgearbeitet worden und hat sehr te Resultate ergeben. Um einen konstanten und genau meßbaren Gasstrom r Fortführung des gelösten Gases zur Verfügung zu haben, verwendet man eckmäßig elektrolytisch entwickeltes Knallgas, dessen Menge sich aus der ·omstärke berechnen läßt[1]).

---

[1]) DOLEZALEK, Zeitschr. f. phys. Chem. **26**, 327 (1898); GAHL, Zeitschr. f. phys. Chem. , 178 (1900); GANS, Zeitschr. f. anorg. Chem. **25**, 236 (1900); ABEGG und RIESENFELD, tschr. f. phys. Chem. **40**, 84 (1902); MC LAUCHLAN, Zeitschr. f. phys. Chem. **44**, 602 (1903).

Kapitel V.

Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit.

1. Feste Stoffe.

a) Allgemeines.

Es ist eine alte Erfahrung, daß bei festen Stoffen in der Regel die Löslichkeit mit steigender Temperatur zunimmt. Besonders hat man dies bei den am meisten bekannten und am besten untersuchten Fällen, den Lösungen von Salzen in Wasser, beobachtet, aber auch hier sind schon seit langer Zeit Ausnahmen bekannt, z. B. der Gips bei Temperaturen oberhalb 40°. Der Betrag, um welchen die Löslichkeit bei Änderungen der Temperatur zu- oder abnimmt, ist, wie der Wert der Löslichkeit selbst, von Substanz zu Substanz außerordentlich verschieden.

Ein allgemeines Gesetz, durch welches sich die Löslichkeit in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur darstellen läßt, kennt man nicht. Doch kann man in zahlreichen Fällen aus thermodynamischen Überlegungen wertvolle Schlüsse ableiten. Deshalb soll hier zunächst die Frage in theoretischer Hinsicht vom Standpunkte der Thermodynamik besprochen werden. Daran anschließend wird ein Überblick über das vorliegende experimentelle Material gegeben werden.

Es ist zur Erzielung größerer Übersichtlichkeit vorteilhaft und seit der grundlegenden Arbeit von GAY-LUSSAC allgemein üblich, die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur graphisch darzustellen durch eine Kurve, deren Ordinaten die Löslichkeiten und deren Abszissen die Temperaturen sind. GAY-LUSSAC hat die Löslichkeit nach der auf Seite 3 an erster Stelle gegebenen Definition angegeben, er versteht also darunter die in 100 g Lösungsmittel aufgelöste Gewichtsmenge des gelösten Stoffes. Später hat man dann zuweilen auch die zweite Definition vorgezogen, d. h. die Löslichkeit statt auf 100 g des Lösungsmittels auf 100 g der Lösung bezogen. Namentlich ETARD[1]) hat darauf hingewiesen, daß, wenn man dies tut, die Löslichkeitskurven eine einfachere Form annehmen, indem sie zu geraden Linien werden. Wenn dies auch nur annäherungsweise richtig ist, so läßt sich doch nicht verkennen, daß bei dieser Form der Darstellung wohl etwas einfachere Verhältnisse auftreten und daß, wie schon früher erwähnt, hier eine größere Symmetrie in bezug auf die beiden Bestandteile sich zeigt. Die Löslichkeit auf das Volumen der Lösung zu beziehen, sie also durch die oben an dritter Stelle angegebene Definition anzugeben, ist schon aus dem Grunde nicht allgemein möglich, weil die ausgeführten Bestimmungen sich bei den festen Stoffen in der Regel auf Gewichtsmengen der Lösung oder des Lösungsmittels beziehen und eine Umrechnung auf Volumina eine Kenntnis des spezifischen Gewichtes der gesättigten Lösung erfordern würde, worüber in der Regel keine Bestimmungen vorliegen.

---

[1]) C. R. **106**, **206** und 740 (1888); **109**, 740 (1889); **113**, **854** (**1891**); **Ann. de chim. et phys.** (7) **2**, **503** (1894).

Wir definieren hier bei den theoretischen Darlegungen, wenn nichts anderes bemerkt wird, die Löslichkeit nach der zweiten Definition als die in 100 Gewichtsteilen der Lösung enthaltene Gewichtsmenge des Bodenkörpers.

b) Die beiden Endstücke der Löslichkeitskurve.

Das obere Ende.

Der höchste Punkt und zugleich das eine Ende der Kurve ist offenbar der Punkt S, der dem Schmelzpunkte T_0 des reinen Bodenkörpers entspricht. Von da ab wird die Kurve von rechts nach links fallen, da bekanntlich der Schmelzpunkt durch Zusatz eines fremden Stoffes in allen Fällen, in denen keine Bildung einer festen Lösung eintritt, erniedrigt wird. Von diesen seltenen Fällen soll hier abgesehen werden.

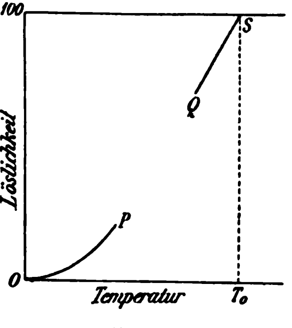


Fig. 11.

Der kryohydratische Punkt.

Als der andere Endpunkt der Löslichkeitskurve wird gewöhnlich der sogenannte kryohydratische Punkt angegeben. Er entspricht der Temperatur, bei welcher die beiden Bestandteile der Lösung im festen Zustand mit der flüssigen Lösung im Gleichgewicht stehen. Da die Lösung aus zwei Bestandteilen besteht und unter diesen Umständen vier Phasen: zwei feste, eine flüssige und der Dampf nebeneinander existieren, so können wir aus dem Phasengesetze schließen[1]), da hier ein vierfacher Punkt vorliegt, daß nur bei einer einzigen Temperatur diese vier Phasen nebeneinander bestehen können und daß dann auch alle anderen den Zustand des Systems bestimmenden Größen, vor allem die Konzentration der Lösung, einen ganz bestimmten Wert haben. Dies gilt jedoch nur, solange auch eine gasförmige Phase anwesend und der Druck also so groß wie der Druck des gesättigten Dampfes ist. Wenn wir den Druck erhöhen, so verschwindet die Gasphase, wir haben dann, da die Anzahl der Bestandteile zwei, die der Phasen aber nur mehr drei ist, ein System mit einem Freiheitsgrad; es läßt sich also durch Variation des Druckes auch die Konzentration verändern. Bei den folgenden Betrachtungen soll dies jedoch ausgeschlossen sein; wir wollen annehmen, daß alle Versuche unter dem Dampfdruck der Lösung ausgeführt werden und daher kein Freiheitsgrad übrig bleibt.

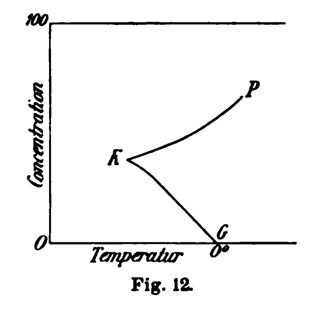


Fig. 12.

Noch anschaulicher ist es, wenn man den kryohydratischen Punkt oder kurz Kryopunkt, wie man jetzt gewöhnlich sagt, als den Gefrierpunkt der gesättigten Lösung auffaßt.

Wir wollen zunächst den häufigsten und bisher allein genauer untersuchten Fall betrachten, in welchem die beiden Löslichkeiten mit der Temperatur zunehmen. Wir denken uns eine gesättigte Lösung, z. B. eines Salzes in Wasser, die wir immer weiter und weiter abkühlen wollen. Dann wird sich die Konzentration der Löslichkeitskurve PK entsprechend (vgl. Fig. 12) nach abwärts bewegen. Die Lösung wird also um so verdünnter, je tiefer die Temperatur sinkt. Wir werden dabei nun notwendig auch einmal auf den Gefrierpunkt der Lösung, d. h. die Temperatur, bei der sie mit Eis im Gleichgewicht steht, kommen müssen. Die Gefrierkurve beginnt bei

[1]) Vgl. darüber die Darstellung des Phasengesetzes von A. FINDLAY, Bd. VI dieses Handbuches.

der Konzentration 0 bei 0° und bewegt sich dann in der in der Fig angegebenen Richtung weiter, da ja bekanntlich der Gefrierpunkt mit ste gender Konzentration des zugesetzten Stoffes sinkt. Im Punkte K werde sich die beiden Kurven schneiden, hier sind Eis, Salz und Lösung mitei ander im Gleichgewicht und dieser Punkt ist daher der **Kryopunkt**. Wen man nun weiter abkühlt, so kann sich weder die Temperatur, solange nich die flüssige Lösung ganz verschwunden ist, noch die Konzentration ändern die beiden Bestandteile der Lösung scheiden sich aus und zwar in einem konstanten Verhältnis, das demjenigen, in welchem sie in der Lösung enthalten sind, gleich ist.

Wenn im vorausgehenden der eine Stoff das Lösungsmittel und der andere, z. B. das Salz, der gelöste Stoff genannt und dementsprechend die eine Kurve als Gefrierpunkts-, die andere als Löslichkeitskurve bezeichnet wurde, so sollte damit kein Unterschied der beiden Stoffe hervorgehoben werden, sondern nur den beiden Kurven eine Benennung gegeben werden. Es ist klar, daß beide Kurven vollkommen gleichwertig sind und daß eine Unterscheidung zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel hier, wo die beiden Stoffe als Bodenkörper in fester Form anwesend sind, nicht in der Natur der Sache begründet ist, sondern einer vollkommen willkürlichen Festsetzung überlassen bleibt. Man könnte mit dem gleichen Recht die Kurve, bei der das Salz den Bodenkörper bildet, als Gefrierpunktskurve betrachten.

Das beschriebene Verhalten, namentlich die Unveränderlichkeit der Temperatur, erinnert nun sehr an das Erstarren eines einheitlichen Stoffes, und so haben sich manche Forscher, vor allem der erste Beobachter, der sich genauer mit diesen Erscheinungen beschäftigt hat, F. GUTHRIE[1]), die Meinung gebildet, daß das sich ausscheidende Produkt eine Verbindung sei, also bei Salzen ein Hydrat, woher dann auch der nach unserer heutigen Auffassung recht wenig passende Name Kryohydrat entstanden ist, welcher das bei der tiefsten Temperatur beständige und also das meiste Wasser enthaltende Hydrat des betreffenden Salzes bezeichnen sollte.

Der experimentelle Nachweis, daß es sich hier nicht um Verbindungen, sondern um ein Gemenge aus den beiden Bestandteilen der Lösung im festen Zustande handelt, ist von OFFER[2]) erbracht worden, nachdem C. GULDBERG[3]) und L. PFAUNDLER[4]) das Wesen dieser Erscheinungen zuerst richtig gedeutet hatten, indem sie sie in der oben wiedergegebenen Weise durch das Zusammentreffen der Löslichkeitskurve und der Gefrierpunktskurve erklärten. OFFER zeigte, daß die Gewichtsverhältnisse, in denen sich die beiden Bestandteile im Kryohydrat befinden, keine einfachen molekularen Verhältnisse sind, daß man auch mit dem Mikroskop die verschiedenen nebeneinander liegenden Kristalle der beiden Stoffe erkennen kann und daß die Bildung der Kryohydrate aus den beiden festen Bestandteilen ohne Volumenänderung und ohne Wärmetönung vor sich geht.

Die Erscheinungen des Kryopunktes sind außer bei den Salzlösungen namentlich bei Metalllegierungen aufgefunden und hier ist dieser Punkt als „eutektischer Punkt“ bezeichnet worden. Doch besteht durchaus kein Anlaß, in diesem Falle einen anderen Namen zu wählen. Eine Anzahl anderer Kryopunkte, namentlich auch bei Lösungen von zwei Nichtelektrolyten sind dann bei den neueren Arbeiten von M. ROLOFF[5]) und A. DAHMS[6]) aufgefunden worden.

---

[1]) Phil. mag. (IV) **49**, 1, 206, 266 (1875); (V) **1**, 49, 354, 466; **2**, 211 (1876); **6**, 3 105 (1878).

[2]) Wien. Akad. (2) **81**, 1058 (1880).

[3]) Beiträge zur Theorie der unbestimmten chemischen Verbindungen, OSTWALDS Klassiker **139**, 27.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 2223 (1877).

[5]) Zeitschr. f. phys. Chem. **17**, 325 (1895).

[6]) Wied. Ann. **54**, 486 (1895).

Nimmt die Löslichkeit in der Nähe des Gefrierpunktes mit steigender Temperatur ab, so wird der Verlauf der beiden Kurven meistens so sein, wie Fig. 13 darstellt, wenn die Löslichkeitskurve weniger steil ansteigt als die Gefrierkurve. Die Erscheinungen im Kryopunkt werden dadurch nicht wesentlich verändert.

Ist jedoch die Löslichkeitskurve steiler als die Gefrierpunktskurve, wie in Fig. 14 dargestellt, so würde die physikalische Bedeutung des Schnittpunktes allerdings eine wesentlich andere sein als in den vorausgehenden Fällen, denn derselbe wäre dann nicht mehr gleichzeitig der tiefste Punkt der Löslichkeitskurve. Endlich kann man sich noch den Fall denken, daß die beiden Kurven sich überhaupt nicht schneiden, indem sie etwa so, wie in Fig. 15 angegeben ist, verlaufen. Beobachtungen über die beiden letzten Fälle liegen nicht vor und es scheint fraglich, ob sie überhaupt vorkommen.

Die Lage des Kryopunktes läßt sich berechnen, wenn man die Gleichungen der beiden Kurven kennt. Dies ist freilich im allgemeinen nicht der Fall, da es sich um konzentrierte Lösungen handelt. In vielen Fällen jedoch ist der Verlauf der Kurven auch hier wie bei den verdünnten Lösungen ein annähernd geradliniger, wofür in den Arbeiten von DAHMS und ROLOFF verschiedene Beispiele mitgeteilt sind. Dann läßt sich der Schnittpunkt der Kurven aus den Gesetzen der Gefrierpunktserniedrigung berechnen.

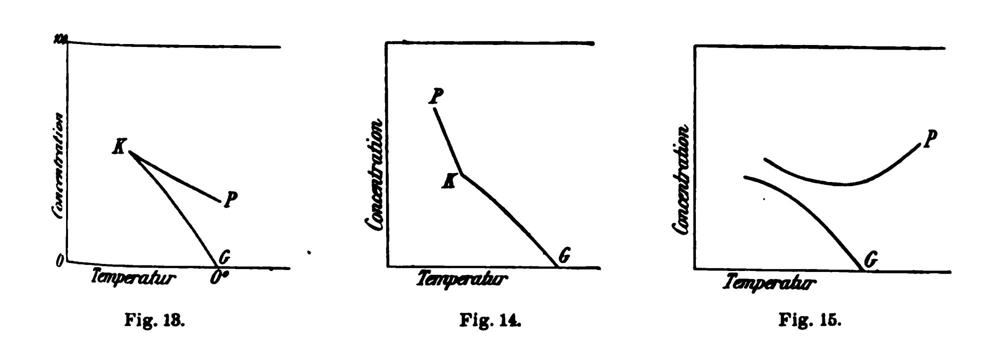


Fig. 13. Fig. 14. Fig. 15.

In anderen Fällen, namentlich bei dem am meisten untersuchten und praktisch wichtigsten, bei den Lösungen von Salzen in Wasser, ist dies nicht mehr angängig, doch kann man auch dann auf Grund der obigen Darstellung sofort erkennen, welche Umstände eine hohe oder tiefe Lage des Kryopunktes nach sich ziehen werden. Liegt die Löslichkeitskurve tief, ist also die Löslichkeit gering, so wird das Schneiden der Kurven offenbar im oberen Teile der Gefrierpunktskurve eintreten. Man kann also schließen: Schwer lösliche Salze haben eine hohe, leicht lösliche eine tiefe kryohydratische Temperatur. Ferner kommt auch die Neigung der Kurve, d. h. die Stärke der Veränderlichkeit der Löslichkeit mit der Temperatur, in Frage, und zwar sieht man leicht, daß bei sonst gleichen Verhältnissen der Kryopunkt um so tiefer ist, je langsamer die Löslichkeit mit der Temperatur ansteigt.

In der folgenden Tabelle sind die Kryopunkte für Eis und einige wichtigere Salze angegeben[1]). Die erste Spalte enthält den Namen und den eventuellen Kristallwassergehalt des Salzes, die zweite die Temperatur des Kryopunktes und die dritte die in demselben bestehende Konzentration, ausgedrückt in Teilen des wasserfreien Salzes auf 100 Teile Wasser.

[1]) Die Daten sind den LANDOLT-BÖRNSTEINschen Tabellen (2. Aufl. 1905) entnommen.

Tabelle I.

Kryopunkte mit Eis.

Salz	Kryohydr. Temp. Grad	Konzentration im Kryopunkt (g wasserfreies Salz auf 100 g Wasser)	Salz	Kryohydr. Temp. Grad	Konzentration im Kryopunkt (g wasserfreies Salz auf 100 g Wasser)
$AgNO_3$	−7,3	89,0	$MgCl_2 \cdot 12\,H_2O$	−33,6	26
$BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$	−7,8	29	$MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$	−3,9	23,5
$Ba(NO_3)_2$	−0,7	4,5	$Mn(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$	−36	68
$Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$	−0,5	1,5	NH_4Cl	−15,8	22,9
$CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$	−55	42,5	NH_4NO_3	−17,35	70
$Cu(NO_3)_2 \cdot 9\,H_2O$	−24	56	$(NH_4)_2SO_4$	−19,05	62,2
$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$	−1,6	13,5	$NaBr \cdot 5\,H_2O$	−28	67,5
$FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$	−55	49,5	$Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$	−2,1	6,3
$FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$	−1,8	15,0	NaCl [2]	−22,4	30
$HgCl_2$	−0,2	3,4	Na_2HPO_4	−0,9	1,9
KBr	−13	47	$NaNO_3$	−18,5	58,5
$K_2CO_3 \cdot 3\,H_2O$ [1]	−36½	65,5	$NaOH \cdot 7\,H_2O$	−28	23,5
KCl	−11,1	24,6	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$	−1,2	4,0
$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3\,H_2O$	−1,7	13,4	$ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$	−6,55	37,30
KJ	−22	108,5	$HCl \cdot 3\,H_2O$	−86	33
KNO_3	−2,9	12,2	$HNO_3 \cdot 3\,H_2O$	−43	48,6
K_2SO_4	−1,55	7,0	$H_2SO_4 \cdot 4\,H_2O$	−75	61

Die Kryohydrate haben eine praktische Wichtigkeit als Mittel zur Erzeugung und Konstanthaltung tiefer Temperatur. Bringt man z. B. Eis und Kochsalz zusammen, so kann die Temperatur bis auf den Kryopunkt, der bei —22,4° liegt, herabgesetzt werden. Aber nicht bei jeder Mischung von Eis und Kochsalz sinkt die Temperatur so tief. Wenn das Mengenverhältnis beider Bestandteile ein ungünstiges ist, so kann es leicht sein, daß der eine der beiden Stoffe vollkommen verflüssigt ist, bevor der Kryopunkt erreicht ist. Am vorteilhaftesten is es natürlich, das Verhältnis der Zusammensetzung des Kryohydrats entsprechen zu wählen, also 30 Teile Salz auf 100 Teile Eis. Aber auch bei anderen Verhäl nissen kann man bis zum Kryopunkt gelangen, wenn nur, nachdem sich d Lösung gebildet hat, noch ein fester Überschuß eines jeden der beiden Stof anwesend ist.

Sehr viel tiefer kommt man mit der Temperatur, wenn man an Stelle d Kochsalzes leichter lösliche Stoffe wie Chlorcalcium oder Schwefelsäure anwend Doch ist, wenn man das wasserfreie Salz oder die flüssige Schwefelsäure mit I zusammenbringt, die bei der Verflüssigung entwickelte Wärme so groß, daß n sehr wenig oder auch gar nichts mehr von den beiden festen Stoffen üb bleiben wird. Es ist daher in diesem Fall jedenfalls empfehlenswert, die Käl mischung aus dem festen Hydrat des Chlorcalciums oder der Schwefelsäure h zustellen und diese gut vorzukühlen. Doch sind zur Herstellung so tiefer Te

[1] Die Zusammensetzung dieses Hydrates ist unsicher.

[2] Der Punkt ist metastabil. Für das bei der betreffenden Temperatur stabile Hy $NaCl \cdot 2\,H_2O$ liegt die Temperatur nur unmerklich höher, nämlich bei —21,2°, die K zentration ist 28,9.

peraturen die Kryohydrate wohl überhaupt weniger geeignet als namentlich für solche, die nicht zu tief unter 0^0 liegen.

Ein besonderer Vorzug der Kryohydrate liegt darin, daß ein Bad aus einem zum Teil geschmolzenen Kryohydrat eine vollkommen konstante Temperatur beibehält, da es ja wie ein einheitlicher Stoff schmilzt. Durch Auswahl eines geeigneten Salzes hat man die Möglichkeit, eine große Anzahl von Temperaturen herzustellen und konstant zu erhalten. Eventuell könnte man auch die Temperatur noch durch den Zusatz eines dritten Stoffes verändern, doch würde man damit auf einen der wesentlichsten Vorteile, den die Verwendung der Kryohydrate bietet, nämlich Unabhängigkeit der Temperatur von der verflüssigten Menge, verzichten.

Das untere Ende der Löslichkeitskurve.

Der Kryopunkt stellt das untere Ende der Löslichkeitskurve dar, wenn man nur stabile Zustände berücksichtigt. Doch ist diese Einschränkung nicht erforderlich. Die Abscheidung des Lösungsmittels im festen Zustand ist für den Verlauf der Löslichkeitskurve kein ausgezeichneter, sondern eigentlich ein zufälliger Punkt. Dementsprechend zeigt sich auch nicht die geringste Unstetigkeit oder sonstige Abnormität, wenn man sie über den kryohydratischen Punkt hinaus verfolgt, was natürlich eine Übersättigung für das feste Lösungsmittel zur Voraussetzung hat. Man kann dann die Löslichkeitskurve so lange weiter verfolgen, als es gelingt, die Kristallisation des Lösungsmittels hintanzuhalten. Theoretisch wäre ein Ende der Löslichkeitskurve vor der Erreichung des absoluten Nullpunktes nicht anzunehmen, praktisch wird es freilich selten gelingen, den Kryopunkt allzu weit zu überschreiten.

Verlauf der Löslichkeitskurve in der Nähe ihres oberen Endes.

Bekanntlich ist es bis jetzt nur für die verdünnten Lösungen gelungen, eine allgemeine Zustandsgleichung aufzustellen, aus welcher sich die bei der Verdünnung geleisteten Arbeiten berechnen lassen. Letzteres ist aber zur Ableitung einer geschlossenen Formel für die Löslichkeitskurve notwendig. Daher können wir allgemeine einfache Resultate nur in den Gebieten erwarten, in welchen die Lösungen in bezug auf einen der Bestandteile verdünnt sind; dies ist offenbar der Fall am oberen Ende der Kurve, in der Nähe des Schmelzpunktes des gelösten Stoffes, wo die Konzentration an dem Lösungsmittel gering ist. Das andere Gebiet, in dem sich ebenfalls einfache Gesetze erwarten lassen, nämlich dasjenige, in dem die Lösung in bezug auf den gelösten Stoff verdünnt ist, ist in der Nähe des unteren Endes der Kurve zu suchen.

Es seien zunächst die in der Nähe des Schmelzpunktes des Bodenkörpers zu erwartenden Gesetzmäßigkeiten angegeben. Der Schmelzpunkt ist der höchste Punkt der Kurve, die Konzentration ist hier $= 100$. Von da ab gilt dann für einen Zusatz des zweiten Stoffes, der als ein den Schmelzpunkt erniedrigender fremder Stoff aufgefaßt werden kann, die RAOULT-VAN'T HOFFsche Beziehung:

$$T_0 - T = \frac{RT^2}{W} \frac{n}{N} \quad . \tag{1}$$

Darin bedeutet T_0 den Schmelzpunkt des Bodenkörpers im reinen Zustande, T seinen Schmelzpunkt, der durch den Zusatz des zweiten Stoffes erniedrigt ist, und W die molekulare Schmelzwärme des Bodenkörpers. $\frac{n}{N}$ ist das Verhältnis der Anzahl Mol des zugesetzten zweiten Stoffes, den wir hier im Gegensatz zu der sonst bei Gefrierpunktsmessungen üblichen Bezeichnungsweise das Lösungsmittel nennen, zu der Anzahl Mol des ersten Stoffes, der hier, da er im festen Zustand als Bodenkörper anwesend ist, als „gelöster Stoff" bezeichnet werden muß.

Da $\frac{RT^2}{W}$ innerhalb nicht zu großer Temperaturintervalle als konstant angesehen werden darf, so folgt daraus, daß das obere Stück der Kurve geradlinig von rechts oben nach links unten verläuft. Dabei ist nur vorausgesetzt, daß die beiden Stoffe miteinander keine festen Lösungen bilden, also im festen Bodenkörper der zweite Stoff nicht enthalten ist und daß die Molekulargröße des Lösungsmittels innerhalb des fraglichen Temperaturintervalls ungeändert bleibt. Auch die Neigung der Kurve ist unter den obigen Voraussetzungen nach der Formel leicht zu berechnen.

Verlauf der Löslichkeitskurve in der Nähe des unteren Endes.

Wir wenden uns nun zu dem unteren Ende der Kurve, in welchem die Lösung nur relativ wenig von dem gelösten Stoff enthält, weshalb auch hier wieder einfachere Verhältnisse zu erwarten sind.

Natürlich ist dieser Teil der Kurve bei vielen Stoffen der Beobachtung nicht zugänglich, weil, bevor die Konzentration der Lösung auf den erforderlichen geringen Betrag herabgesunken ist, der kryohydratische Punkt erreicht ist und daher das Lösungsmittel ausfriert.

Für eine verdünnte Lösung gelten bekanntlich nach der Theorie von VAN'T HOFF die gleichen Gesetze wie für den Gaszustand. Daher kann man von vornherein erwarten, daß die Kurve, welche die Abhängigkeit des osmotischen Druckes einer gesättigten Lösung von der Temperatur darstellt, eine der Dampfdrucklinie analoge Form hat; das gleiche gilt dann auch für die Löslichkeitskurve, denn diese stellt die Abhängigkeit der Konzentration von der Temperatur dar und die letztere Größe ist ja bei den verdünnten Lösungen dem osmotischen Druck proportional.

Die allgemein gültige Beziehung zwischen dem osmotischen Druck P der gesättigten Lösung, der absoluten Temperatur T, der Lösungswärme q, d. h. der Wärmemenge, welche beim Auflösen der Substanz in dem reinen Lösungsmittel unter den fraglichen Bedingungen aufgenommen wird und welche unter Umständen auch, wenn beim Lösungsvorgang eine Wärmeentwicklung stattfindet, ein negatives Vorzeichen haben kann[1]), und dem Volumen des gelösten Stoffes im gelösten Zustand V und im festen Zustand V' ist bekanntlich auch hier gegeben durch die CLAPEYRON-CLAUSIUSsche Gleichung[2]):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(V - V')} \quad . \tag{2}$$

Bei verdünnten Lösungen können wir die Gasgesetze einführen:

$$PV = RT \quad .$$

Für die Größe V, d. h. das Volumen, in welchem ein Mol des gelösten Stoffes enthalten ist, ist es bei Lösungen übersichtlicher, den reziproken Wert einzuführen, also die in der Volumeneinheit enthaltene Anzahl Mol des gelösten

---

[1]) In bezug auf das Vorzeichen der Lösungswärme herrscht keine allgemeine Übereinstimmung. Manchmal wird auch die beim Lösungsvorgang entwickelte Wärmemenge positiv gesetzt. Die hier angenommene auch von VAN'T HOFF eingehaltene Festsetzung hat nicht nur den Vorteil, daß dem häufiger vorkommenden Fall das positive Vorzeichen zukommt, sondern namentlich auch den, daß sie sich in Analogie befindet mit der bei der Verdampfung allgemein üblichen Bezeichnungsweise.

[2]) Vgl. z. B. CLAUSIUS, Mechan. Wärmetheorie, 3. Aufl., (1877) I, S. 182, Gleich. (13); PLANCK, Thermodynamik S. 133, Gleich. (111) und für die Anwendung auf Lösungen: VAN'T HOFF, Die Gesetze des chem. Gleichgewichtes usw.; Kongl. Svenska Vet. Akad. Handl. 21, 3 (1886); Ostwalds Klassiker 110, 53; OSTWALD, Lehrb. d. allg. Chemie 2. Aufl. I, S. 1055 W. NERNST, Theor. Chemie 4. Aufl., S. 147.

Stoffes, d. h. die räumliche Konzentration, die wir mit η bezeichnen wollen. Wir erhalten also:

$$\eta = \frac{1}{V} = \frac{P}{RT} \tag{3}$$

und

$$\frac{dP}{dT} = RT\frac{d\eta}{dT} + R\eta \quad .$$

Setzen wir dies in Gleichung (2) ein und vernachlässigen das Volumen V' des festen Stoffes gegenüber dem Volumen, welches er im gelösten Zustand einnimmt, was bei verdünnten Lösungen immer erlaubt ist, so ergibt sich:

$$\frac{d \ln \eta}{dT} = \frac{q - RT}{RT^2} \quad . \tag{4}$$

Aus der Ableitung dieser Gleichung geht hervor, daß q die Wärmemenge bedeutet, welche beim Auflösen von ein Mol der Substanz in dem reinen Lösungsmittel aufgenommen wird, wenn der Vorgang in umkehrbarer Weise vor sich geht, d. h. wenn vom osmotischen Druck die maximale Arbeit geleistet wird. Diese Wärmemenge q ist aber nicht identisch mit der kalorimetrisch gemessenen Lösungswärme Q, sondern um das Äquivalent der geleisteten Arbeit größer. Letztere hat bei der Auflösung von 1 Mol den Wert $PV = RT$. Drückt man diese Größe in Kalorien aus, so wird

$$Q = q - RT$$

und

$$\frac{d \ln \eta}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \quad . \tag{5}$$

Diese wichtige, von VAN'T HOFF[1]) und LE CHATELIER[2]) gleichzeitig abgeleitete Gleichung ermöglicht es, die Richtung der Löslichkeitskurve in jedem Punkte anzugeben, denn Q ist eine gut bekannte Größe. Wir können aus ihr auch sofort den von VAN'T HOFF sogenannten Satz des beweglichen Gleichgewichtes entnehmen, welcher für diesen Fall sich in folgender Weise aussprechen läßt: Wenn die Lösungswärme positiv ist, also bei dem Vorgange der Auflösung Wärme gebunden wird, so nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur zu, im anderen Falle ab.

Dieser Satz ist hier nur für verdünnte Lösungen, also für schwer lösliche Stoffe, bewiesen; es wird sich jedoch später zeigen, daß er auch ganz allgemein ohne diese Einschränkung Geltung hat. Bis dahin sei auch die Besprechung der hierher gehörigen Versuchsresultate verschoben.

Setzt man voraus, daß die Lösungswärme Q über das zu betrachtende Temperaturintervall als konstant angesehen werden darf, so läßt sich die obige Gleichung integrieren. Sind die beiden Temperaturen, zwischen denen man die Integration vornimmt, nicht zu sehr voneinander verschieden, so ist diese Annäherung sicher erlaubt; übrigens hätte es auch keine Schwierigkeit, die Veränderlichkeit der Lösungswärme zu berücksichtigen, doch soll hier davon abgesehen werden.

Unter dieser Voraussetzung erhält man dann als Gleichung der Löslichkeitskurve

$$\ln \eta = -\frac{Q}{RT} + \text{konst.}$$

---

[1]) Kongl. Svenska Vet. Akad. Handl. 21, 17 (1886, vorgelegt 14. Okt. 1885). Übersetzung in Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Bd. 110, Die Gesetze des chemischen Gleichgewichtes usw.

[2]) Compt. rend. 100, 441 (1885).

oder, wenn η_1 und η_2 die zu den Temperaturen T_1 und T_2 gehörenden Löslichkeiten bedeuten:

$$\ln\frac{\eta_1}{\eta_2} = -\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right) = \frac{Q(T_1-T_2)}{R\,T_1\,T_2} \quad . \tag{6}$$

R hat, wenn Q in Grammkalorien ausgedrückt wird, den Wert 1,985[1]).

Folgende der Arbeit von VAN'T HOFF entnommenen Zahlenwerte mögen zur Illustration der Gleichung (6) dienen:

Substanz	Temperaturen (° Cels.)		Löslichkeiten		Q beob.	Q ber.
Bernsteinsäure	0	8,5	2,88	4,22	6,7	6,9
Benzoesäure	4,5	75	0,182	2,193	6,5	6,8
Mannit	17,5	23	15,8	18,5	4,6	4,8
Borsäure	0	12	1,95	2,92	5,6	5,2

Die Gleichungen (5) und (6) sind im vorausgehenden für die Raumlöslichkeit abgeleitet worden; doch läßt sich unmittelbar ersehen, daß dieselben Gleichungen auch dann Geltung haben, wenn man, wie es in der Regel geschieht, die Löslichkeit nach der zweiten Definition ausdrückt, die Konzentration also auf die Gewichtseinheit der Lösung bezieht. Denn wir haben oben gesehen, daß die Raumlöslichkeit η mit der Massenlöslichkeit c durch die Gleichung

$$\eta = c\,\delta$$

verbunden ist, worin δ das spezifische Gewicht der Lösung bedeutet. Nehmen wir das letztere innerhalb des betrachteten Temperaturintervalles als konstant an, so ist

$$\frac{d\ln\eta}{dT} = \frac{d\ln c}{dT} \quad ,$$

d. h. für die auf die Gewichtseinheit der Lösung bezogene Löslichkeit gilt ebenfalls die Gleichung (5) und daher natürlich auch die daraus abgeleitete Gleichung (6).

Man kann den Schluß auch verallgemeinern und sagen, daß es bei der Anwendung dieser Gleichung überhaupt gleichgültig ist, in welchem Maße man die Konzentration mißt; man kann sie also auch z. B. in molekularen Mengen ausdrücken, da ja das Molekulargewicht als konstante Größe bei der Differentiation ebenfalls in Wegfall kommt.

Aus der Gleichung für die Löslichkeitskurve an ihrem unteren Ende sieht man die vollständige Analogie mit der Dampfdruckkurve: ein rasches Anwachsen der Löslichkeit mit der Temperatur und eine der Abszisse zugewendete Konvexität. Das trifft natürlich nur zu für den Fall einer positiven Lösungswärme. Negative Lösungswärmen, also Entwicklung von Wärme beim Auflösungsvorgange ist allerdings in mehreren Fällen, auch bei verdünnten Lösungen, beobachtet worden, z. B. beim Calciumhydroxyd. Aber hier handelt es sich um Stoffe, die in Lösung sehr weitgehend elektrolytisch dissoziiert sind: hier addiert sich dann zu der Lösungswärme noch die Dissoziationswärme, welche unter Umständen negativ und größer als die Lösungswärme der nicht dissoziierten Substanz sein kann. Es ist sehr wahrscheinlich, daß bei verdünnten Lösungen von solchen Stoffen, bei welchen diese oder ähnliche Komplikationen ausgeschlossen sind, beim Lösungsvorgange immer Wärme gebunden wird, ebenso wie ja auch der Übergang eines festen Stoffes in den flüssigen Zustand bei dem einfacheren Vorgange des Schmelzens stets von einer Wärmeaufnahme begleitet ist.

Bisher haben wir den Fall nichtdissoziierter Stoffe betrachtet. Wenn in [illegible] VAN'T HOFF gegebenen Tabelle zum großen Teil Elektrolyte

[1] [illegible] 10. [illegible] 244.

angeführt sind, so war dies doch zulässig, da nur solche Elektrolyte aufgenommen sind, deren Dissoziation verschwindend klein ist. Wenn dies nicht der Fall ist, so nimmt die Gleichung eine etwas andere Form an. Es ist nämlich dann die Form der Zustandsgleichung nicht mehr $PV = RT$, sondern $PV = RTi$, worin der Koeffizient i angibt, um wieviel der osmotische Druck infolge der elektrolytischen Dissoziation im Verhältnis zu dem Wert, der ihm zukäme, wenn keine Dissoziation stattfände, vergrößert wird. Diese Größe steht bekanntlich mit dem Dissoziationsgrad γ in der berühmten, von ARRHENIUS aufgestellten Beziehung:

$$i = 1 + (n - 1)\gamma$$

für einen Elektrolyten, der in n Ionen zerfällt, und

$$i = 1 + \gamma$$

für einen binären Elektrolyten.

Aus der Gleichung (1) folgt dann durch Einführung der Zustandsgleichung:

$$PV = \frac{P}{\eta} = RTi \quad ,$$

$$\frac{d\ln(\eta i)}{dT} = \frac{q - iRT}{iRT^2} = \frac{Q}{iRT^2} \quad . \tag{7}$$

Bei Neutralsalzen und anderen weitgehend dissoziierten Stoffen bewirkt eine Temperaturänderung keinen erheblichen Unterschied im Dissoziationsgrad, da dieser schon nahezu $= 1$ ist; man kann daher in diesem Falle i als unabhängig von der Temperatur ansehen, wodurch die Gleichung die einfache Form

$$\frac{d\ln\eta}{dT} = \frac{Q}{iRT^2} \tag{8}$$

oder integriert

$$\ln\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{Q(T_1 - T_2)}{iRT_1T_2} = \frac{Q(T_1 - T_2)}{[1 + (n - 1)\gamma]RT_1T_2} \tag{9}$$

annimmt.

Diese Formel ist von VAN'T HOFF[1]), G. VAN MAARSEVEEN[2]), ED. V. STACKELBERG[3]) und A. A. NOYES[4]) experimentell geprüft worden; die Resultate waren nicht immer ganz befriedigend, was vermutlich mit den noch nicht genügend aufgeklärten und namentlich in der Ungültigkeit des Verdünnungsgesetzes hervortretenden Anomalien starker Elektrolyte[5]) zusammenhängen dürfte.

J. J. VAN LAAR[6]) hat diese Formel durch eine abweichende ersetzen zu müssen geglaubt. In einer langen Polemik zwischen ihm und A. A. NOYES[7]) hat sich schließlich herausgestellt, daß beide Formeln richtig sind, daß aber die in ihnen vorkommende Lösungswärme eine verschiedene Bedeutung hat. VAN LAAR hat mit der sogenannten letzten Lösungswärme gerechnet, d. h. der Wärmemenge, die bei der Auflösung in gesättigter Lösung aufgenommen wird (näheres über die Verschiedenheit der Lösungswärme je nach den Bedingungen, unter denen die Auflösung stattfindet, siehe weiter unten S. 47), VAN'T HOFF dagegen mit der

---

[1]) a. a. O.

[2]) Dissertation, Zürich 1897; Zeitschr. f. phys. Chem. **25**, 384.

[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **26**, 533 (1898).

[4]) A. A. NOYES und G. V. SAMMET, Zeitschr. f. phys. Chem. **43**, 513 (1903).

[5]) Vgl. darüber K. DRUCKER, Die Anomalie der starken Elektrolyte. Sammlung F. B. Ahrens, Bd. X, Stuttgart 1905.

[6]) Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 545 (1895).

[7]) Zeitschr. f. phys. Chem. **25**, 82 (1898); **26**, 699 (1898); **27**, 337 (1898): **28**, 431 (1899); **29**, 159 (1899); **35**, 11 (1900); **36**, 222 (1901); **43**, 513 (1903).

sogenannten totalen, d. h. der Wärmemenge, die beim Auflösen in einer zur Bildung einer gesättigten Lösung eben hinreichenden Menge des Lösungsmittels gebunden wird, also mit der gleichen Größe, von der auch hier immer die Rede war. Somit sind die Einwände VAN LAARS unbegründet.

c) Der Verlauf der ganzen Löslichkeitskurve.

Im vorausgehenden ist gezeigt, daß man sich ein annäherndes Bild über den Verlauf der Löslichkeitskurve in der Nähe ihrer beiden Endpunkte machen kann: vom Schmelzpunkt des gelösten Stoffes abwärts verläuft sie annähernd geradlinig, bei geringen Konzentrationen steigt sie nach einer logarithmischen Formel. Über den Verlauf in der Mitte, also die Form, welche dem die beiden angegebenen Teile der Kurve verbindenden Stücke zukommt, geben die vorausgegangenen Überlegungen keine Auskunft.

Identität der Gleichungen für die beiden Endstücke.

Es ist die Annahme naheliegend und wie wir sehen werden, auch in vielen Fällen zutreffend, daß das Verbindungsstück dieser beiden Teile der Kurve die einfachste Fortsetzung derselben ist, also eine langsam ihre Krümmung verlierende Kurve, wie sie in der Fig. 16 punktiert angegeben ist.

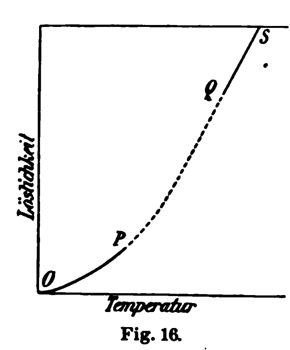


Fig. 16.

Auch aus der Form der Gleichungen kann man vermuten, daß der mittlere Teil der Kurve die unmittelbare Fortsetzung der beiden bekannten Endstücke ist.

Vergleicht man nämlich die Gleichungen (1) und (6), so sieht man, daß sie unter Umständen identisch werden. Die letztere Gleichung lautet:

$$\ln \frac{\eta_1}{\eta_2} = Q \frac{T_1 - T_2}{R T_1 T_2} \tag{6}$$

und da es, wie oben erwähnt, hier gleichgültig ist, wie wir die Konzentration definieren, so können wir diese Größe auch definieren durch den sogenannten Molenbruch C, d. h. durch das Verhältnis der Anzahl Mol des gelösten Stoffes N zu der Anzahl der im ganzen in der Lösung enhaltenen Mole $n + N$.

Es ist dann, wenn es sich um zwei voneinander nicht sehr verschiedene Konzentrationen handelt,

$$\ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{C_1 - C_2}{C_2} .$$

Wir wollen jetzt für die Temperatur T_1 den Schmelzpunkt T_0 des Bodenkörpers und für die Temperatur T_2 eine von diesem nicht allzuweit entfernte Temperatur einsetzen, so daß wir statt $T_1 T_2$ T_2^2 setzen können. Dann wird, da im Schmelzpunkte der reine geschmolzene Bodenkörper vorliegt, die zugehörige Konzentration

$$C_1 = 1$$

und wir erhalten aus (6)

$$\frac{1 - C_2}{C_2} = Q \frac{T_0 - T}{R T_0^2}$$

oder auch, da

$$C_2 = \frac{N}{n + N}$$

$$\frac{n}{N} = Q \frac{T_0 - T}{R T_0^2} .$$

Diese Gleichung wird mit Gleichung (1) identisch, wenn

$$W = Q \quad ,$$

d. h. wenn die Schmelzwärme des Bodenkörpers mit seiner Lösungswärme zusammenfällt. Dies trifft dann zu, wenn die Verdünnungswärme $= 0$ ist. Denn denkt man sich den aufzulösenden Stoff zunächst geschmolzen, wobei die Wärmemenge W aufgenommen wird, und dann in geschmolzenem Zustande mit dem Lösungsmittel vermischt, wobei die Verdünnungswärme w gebunden wird, so muß die bei diesen zwei Prozessen aufgenommene Wärmemenge gleich sein der Auflösungswärme, also

$$Q = W + w \quad .$$

Wenn daher $w = 0$ wird, so ist

$$Q = W$$

und Gleichung (6) wird mit Gleichung (1) identisch.

Es zeigt sich also, daß die Gleichung (6) auch in der Nähe des Schmelzpunktes des Bodenkörpers gültig ist, daher natürlich auch die Differentialgleichung (5).

Es ist deshalb die Vermutung gerechtfertigt, daß die Gleichung (5) als allgemeine Gleichung der Löslichkeitskurve angesehen werden kann. Diese Annahme ist von LE CHATELIER, IW. SCHRÖDER und anderen Forschern gemacht und in verschiedenen Fällen als zutreffend erwiesen worden. Wie man sieht, fällt sie zusammen mit der Annahme, daß die beiden Endstücke der Löslichkeitskurve sich durch die in Fig. 16 punktiert gezeichnete Linie verbinden lassen.

Wir werden jedoch sehen, daß dies durchaus nicht allgemein richtig ist. Die bisher ausgeführten Rechnungen auf Grund der für verdünnte Lösungen geltenden Gesetze gestatten keine Entscheidung, wann dies der Fall ist. Zu diesem Zwecke müssen wir eine von jeder Annahme einer speziellen Zustandsgleichung freie Formel der Löslichkeitskurve entwickeln.

Die verschiedenen Lösungswärmen.

Vorher seien aber einige Bemerkungen über die Lösungswärme vorausgeschickt, eine Größe, die in den folgenden theoretischen Überlegungen eine nicht unwesentliche Rolle spielt. Es ist schon einmal darauf hingewiesen worden, daß der Wert der Lösungswärme ganz von den Bedingungen abhängt, unter denen der Vorgang der Auflösung stattfindet, was von H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM[1]) zuerst erkannt und dann namentlich von CH. VAN DEVENTER und H. I. VAN DE STADT[2]) ausführlich dargelegt worden ist.

Es sind vor allem drei Fälle, die hier in Betracht kommen und für welche sich ganz verschiedene Werte der Lösungswärme ergeben.

1. Die Wärme, welche aufgenommen wird wenn man den Stoff in einer so großen Menge des Lösungsmittels auflöst, daß eine verdünnte Lösung entsteht, deren weitere Verdünnung mit keiner Wärmetönung mehr verbunden ist. Das ist diejenige Größe, die meistens bei kalorimetrischen Messungen bestimmt wird und die deshalb auch namentlich in der Thermochemie eine wichtige Rolle spielt. Wir nennen sie nach DEVENTER und VAN DE STADT die erste Lösungswärme; ROOZEBOOM bezeichnet sie mit $Q_{c_0}^{\infty}$ (c_0 ist der Kristallwassergehalt des festen Salzes).

2. Die intermediäre Lösungswärme, welche gebunden wird, wenn wir den festen Stoff statt im reinen Lösungsmittel in einer Lösung, die schon etwas von ihm enthält, auflösen. Da ein weiteres Verdünnen der Lösung im allgemeinen

---

[1]) Rec. trav. chim. 5, 335—392 (1886).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 9, 43 (1892).

mit einem thermischen Effekt verbunden sein wird, ist diese Größe offenbar von der ersten verschieden. Ferner ist es klar, daß es unendlich viele derartige intermediäre Lösungswärmen gibt, da je nach der Konzentration ihr Wert ein verschiedener sein wird.

3. Die letzte Lösungswärme, d. h. die Wärmemenge, die beim Auflösen in der gesättigten Lösung aufgenommen wird. Sie ist eigentlich als ein Spezialfall der unter 2 angeführten Größe anzusehen: sie ist die intermediäre Lösungswärme, wenn die Konzentration der Lösung ihren höchsten Wert erreicht hat. Diese Größe kommt allgemein in Betracht, wenn es sich darum handelt, aus der Lösungswärme auf die Richtung der Veränderlichkeit der Löslichkeit mit der Temperatur zu schließen. Eine direkte Bestimmung ist natürlich nicht möglich, da ein Stoff zur Auflösung in gesättigter Lösung unendlich lange Zeit brauchen würde. Man kann sie entweder aus der ersten Lösungswärme durch Subtraktion der Verdünnungswärme berechnen oder man kann die negative Größe, die Präzipitationswärme, durch Ausscheidung aus der übersättigten Lösung bestimmen.

4. Die integrale Lösungswärme ($Q^{c_0}_{s}$ nach ROOZEBOOM, wo c_0 die Anzahl der Kristallwassermolekeln des festen Salzes und s die auf ein Mol Lösungsmittel in der gesättigten Lösung enthahltene Anzahl Mol des gelösten Stoffes bedeutet), d. h. die Wärmemenge, welche gebunden wird, wenn man ein Mol in der zur Herstellung einer gesättigten Lösung erforderlichen Menge des Lösungsmittels auflöst. Es wird dabei bei den ersten Mengen des festen Stoffes die erste Lösungswärme, dann die intermediären und schließlich die letzte Lösungswärme gebunden werden. Die ganze Lösungswärme läßt sich dann darstellen als das Integral über alle diese Lösungswärmen. Diese Größe kommt auch theoretisch häufig in Frage. Sie ist die oben bei (S. 43) in der VAN'T HOFFschen Gleichung mit Q bezeichnete Größe, da ja bei diesem Prozeß der Stoff im reinen Lösungsmittel bis zur Sättigung aufgelöst wurde.

Bei verdünnten Lösungen, wo die Verdünnungswärme 0 wird, fallen alle diese Größen in eine zusammen, bei konzentrierten Lösungen müssen jedoch die Unterschiede sehr wohl beachtet werden: es kann hier sogar vorkommen, daß sie für die gleiche Substanz verschiedenes Vorzeichen haben, wofür wir ein Beispiel kennen lernen werden.

Die allgemeine Differentialgleichung der Löslichkeitskurve.

Nach diesen Bemerkungen über die Lösungswärme können wir nun das Problem, eine allgemein gültige Gleichung für die Löslichkeitskurve aufzustellen, in Angriff nehmen. Freilich können wir nicht erwarten hier wie an den beiden Enden zu einer geschlossenen, einfachen Form der Gleichung zu gelangen, da man für Lösungen beliebiger Konzentration eine allgemein gültige Zustandsgleichung nicht aufstellen kann. Wir müssen uns begnügen mit der Aufstellung einer Differentialgleichung, deren Integration zwar im allgemeinen nicht ausführbar ist, die aber doch zu manchen wichtigen Schlüssen führt.

Wir könnten zu diesem Zwecke wieder ausgehen von der CLAPEYRON-CLAUSIUSschen Gleichung für die Änderung des osmotischen Druckes der gesättigten Lösung mit der Temperatur. Doch erscheint es zweckmäßiger, hier von der Rechnung mit dem osmotischen Drucke abzusehen. Denn die unschätzbaren Vorteile, welche [illegible] Anschaulichkeit und ihrer einfachen Be[illegible] verdünnter Lösungen so wert[illegible] Andererseits sind hier die Änderungen, [illegible] Einwirkung hoher Drucke er[illegible] macht sich der Nachteil geltend, [illegible] Wert des osmotischen Druckes [illegible] unbekannten Größe operieren [illegible] Dampfdruck des Lösungsmittels ein-

zuführen, der diese Nachteile nicht hat, sondern wenigstens in vielen Fällen direkt gemessen worden ist.

Natürlich kann es aber im Resultat nichts ändern, ob man mit dem osmotischen Druck oder mit dem Dampfdruck oder mit dem thermodynamischen Potential operiert. Keine von diesen Methoden kann Anspruch darauf erheben, weiter zu führen oder auf sicherer Grundlage zu ruhen als die beiden anderen, denn alle diese drei Größen stehen in enger Beziehung zueinander[1]). So selbstverständlich dies auch ist, so schien es doch nicht überflüssig, hier ausdrücklich darauf hinzuweisen, weil nur eine Verkennung dieser Verhältnisse manche Forscher[2]) dazu führen konnte, dem osmotischen Drucke als einer „abgeleiteten Größe" eine untergeordnete Rolle etwa gegenüber dem thermodynamischen Potential zuzuweisen.

Wir verfahren im Anschlusse an eine von VAN DER WAALS[3]) gegebene Ableitung so, daß wir zuerst die Gleichung für die Änderung des Dampfdruckes p mit der Temperatur T aufstellen und aus dieser dann die Differentialgleichung der Löslichkeitskurve ableiten. Und zwar wollen wir hier der Einfachheit wegen nur mit dem Dampfdruck des Lösungsmittels rechnen. Wenn der gelöste Stoff nicht merklich flüchtig ist, so ist diese Größe mit dem Totaldampfdruck der Lösung identisch, im anderen Falle können wir uns oberhalb der Lösung eine nur für den Dampf des Lösungsmittels durchlässige Scheidewand angebracht denken.

Wir können nun für die Veränderung des Dampfdruckes der gesättigten Lösung die CLAPEYRON-CLAUSIUSsche Gleichung ansetzen und erhalten so, wenn wir die molekulare Verdampfungswärme mit ϱ und das Molekularvolumen des Lösungsmittels im Dampfzustande mit v bezeichnen:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\varrho}{Tv} \quad . \tag{10}$$

In den Nenner der Gleichung hätten wir eigentlich statt v die Differenz zwischen dieser Größe und dem Volumen, das der Stoff vor der Verdampfung im flüssigen Zustande eingenommen hatte, einzusetzen. Wegen der Kleinheit des letzteren gegenüber dem Volumen des Dampfes ist aber die gemachte Vereinfachung erlaubt.

Hier wie im folgenden ist mit dem Symbol d eine Veränderung bezeichnet, welche unter der Bedingung vor sich geht, daß die Lösung gesättigt bleibt. Wir haben uns also den Vorgang so zu denken, daß bei dem Übergange zu der höheren Temperatur $T + dT$ sich so viel von dem Bodenkörper auflöst (bzw. ausscheidet), daß die Lösung gesättigt bleibt. Dementsprechend hat man dann auch unter ϱ die molekulare Verdampfungswärme unter den gleichen Bedingungen zu verstehen; diese setzt sich zusammen aus den Wärmemengen, welche folgende Vorgänge begleiten: 1. die Verdampfung von einem Mol Lösungsmittel bei konstant gehaltener Konzentration (ϱ'), 2. die Abscheidung von so viel gelöstem Stoff, als in der verdampften Menge des Lösungsmittels, das ist hier ein Mol, enthalten war. Die zweite Größe ist offenbar identisch mit der negativen Lösungswärme in gesättigter Lösung oder letzten Lösungswärme (vgl. vorige Seite). Dieselbe sei für ein Mol des gelösten Stoffes Q. Wenn die gesättigte Lösung x Mol davon in einem Mol des Lösungsmittels enthält, so ist die hier aufgenommene Wärmemenge $-Qx$, also erhält man:

$$\varrho = \varrho' - Qx \quad . \tag{12}$$

---

[1]) Man vergleiche darüber z. B. M. PLANCK, Zeitschr. f. phys. Chem. 41, 214 (1902).

[2]) z. B. VAN LAAR in: Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential etc. Braunschweig 1906, S. 17 u. f.

[3]) Versl. der kon. Akademie Amsterdam, Sitzung vom 28. Febr. 1885; H. W. B. ROOZEBOOM, Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 463 (1888); Ch. M. VON DEVENTER und H. J. VAN DE STADT, Zeitschr. f. phys. Chem. 9, 43 (1892).

Wir können annehmen, daß der Dampf den Gasgesetzen gehorcht, daß also

$$p v = R T \quad .$$

Setzen wir dies in die Gleichung (10) ein, so ergibt sich:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\varrho p}{R T^2} \quad . \tag{13}$$

Eine analoge Gleichung läßt sich aufstellen für den Fall, daß während des Vorganges die Konzentration der Lösung konstant erhalten wird:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_x = \frac{\varrho' p}{R T^2} \quad . \tag{14}$$

Dabei hat ϱ', die Verdampfungswärme aus einer Lösung von konstanter Konzentration, die gleiche Bedeutung wie oben in Gleichung (12).

Ferner ist nach den Regeln der partiellen Differentiation:

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_x + \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T \cdot \frac{dx}{dT} \quad ,$$

also

$$\frac{dx}{dT} = \frac{\frac{dp}{dT} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_x}{\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T} \quad .$$

Durch Substitution von (13) und (14) und Berücksichtigung von (12) ergibt sich daraus

$$\frac{dx}{dT} = - \frac{Q x p}{R T^2 \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T} \quad ,$$

oder

$$\frac{d \ln x}{dT} = - \frac{Q}{R T^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial x}\right)_T} \quad . \tag{15}$$

Wenn wir endlich wieder wie früher die Konzentration c, ausgedrückt durch den sogenannten Molenbruch, einführen, so ergibt sich, da

$$x = \frac{c}{1 - c}$$

als allgemein gültige Gleichung der Löslichkeitskurve

$$\frac{d \ln c}{dT} = - \frac{Q}{R T^2 (1 - c) \left(\frac{\partial \ln p}{\partial c}\right)_T} \quad . \tag{16}$$

Diese Gleichung kann man als die allgemeine Gleichung der Löslichkeitskurve ansehen. Die Löslichkeit aus derselben als Funktion der Temperatur zu entwickeln, ist allgemein nicht möglich, da die Gleichung noch die Größen Q und $\frac{\partial \ln p}{\partial c}$ enthält, über deren Abhängigkeit von der Temperatur und Konzentration sich nichts allgemeines angeben läßt. Doch kann man verschiedene wichtige Schlüsse über den Verlauf der Kurve daraus ziehen.

Zunächst sieht man, daß der oben (S. 43) für verdünnte Lösungen abgeleitete Satz des beweglichen Gleichgewichtes, nach welchem die Zu- oder Abnahme der

Löslichkeit mit der Temperatur davon abhängt, welches Vorzeichen die Lösungswärme hat, auch aus dieser Gleichung sich ergibt, also nicht auf verdünnte Lösungen beschränkt ist. Denn da die Größe $\frac{\partial \ln p}{\partial c}$ bei stabilen Systemen notwendig negativ ist (vgl. darüber die Betrachtungen auf S. 54), so folgt, daß $\frac{d \ln c}{d T}$ positiv ist, wenn Q es ist und umgekehrt.

Zu beachten ist aber, daß es hier auf die „letzte Lösungswärme" ankommt, was bei der für verdünnte Lösungen gegebenen Ableitung nicht hervortrat. Dadurch hat sich ein Widerspruch aufgeklärt, der früher gegen den Satz des beweglichen Gleichgewichtes zu bestehen schien. Das Kupferchlorid $CuCl_2 \cdot H_2O$ löst sich in Wasser unter Entwicklung von 3710 Kal. auf; man sollte also erwarten, daß seine Löslichkeit mit steigender Temperatur abnimmt. Die Beobachtung zeigt aber das Gegenteil, nämlich eine mit der Temperatur ansteigende Löslichkeit, welche sich durch die empirische Formel:

$$c = 41{,}4 + 0{,}105\,t$$

darstellen läßt. L. TH. REICHER und CH. M. VAN DEVENTER[1]) haben nun gezeigt, daß dieser Widerspruch gegen den Satz des beweglichen Gleichgewichtes nur ein scheinbarer ist. Die obige Zahl stellt nämlich die Lösungswärme in einem großen Überschuß von Wasser, die sogenannte erste Lösungswärme (vgl. S. 48) dar, und diese hat hier das umgekehrte Vorzeichen wie die in die allgemeine Formel der Löslichkeitskurve eingehende letzte Lösungswärme. Letztere läßt sich aus der ersteren berechnen, wenn man die Verdünnungswärme subtrahiert. Dabei ist die Verdünnungswärme als positiv zu rechnen, wenn bei der Verdünnung Wärme aufgenommen wird. Im vorliegenden Beispiel ist das umgekehrte der Fall; bei der Verdünnung werden 4510 cal. entwickelt. Diese Größe ist also zur ersten Lösungswärme zu addieren, und so ergibt sich

$$-3710 + 4510 = +800 \text{ cal.}$$

für die letzte Lösungswärme. Dieselbe ist positiv im Einklang mit der beobachteten Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur[2]).

Wir gehen nun dazu über, den ganzen Verlauf der Löslichkeitskurve auf Grund der Gleichung (16) zu diskutieren. Es war früher aus Betrachtungen, deren Gültigkeit sich auf verdünnte Lösungen beschränkt, die Form der Kurve in der Nähe ihrer beiden Enden abgeleitet worden; dabei hatte sich ergeben, daß dort dieselbe Gleichung

$$\frac{d \ln c}{d T} = \frac{Q}{R T^2} \tag{5}$$

Gültigkeit besitzt, woraus vielfach der Schluß gezogen wurde, daß sie als die allgemeine Gleichung der Löslichkeitskurve angesehen werden kann. Auf Grund der ohne Einschränkung gültigen Gleichung (16) haben wir die Möglichkeit zu prüfen, unter welchen Bedingungen diese Annahme zutreffend ist. Diese Gleichung geht in Gleichung (5) über, wenn

$$\frac{\partial \ln p}{\partial c} = -\frac{1}{1-c} \quad . \tag{17}$$

Integriert man diese Gleichung und bestimmt die Integrationskonstante durch Einführung des Dampfdruckes des reinen Lösungsmittels p_0, was dem Werte $c = 0$

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **5**, 559 (1890).

[2]) Vgl. hierzu auch die Arbeiten von ED. VON STACKELBERG, Zeitschr. f. phys. Chem. **20**, 159 (1896) und **26**, 533 (1898).

entspricht, so erhält man:

$$\ln\frac{p}{p_0} = \ln(1 - c) \quad ,$$

wofür man, wenn p nur wenig von p_0 verschieden ist, auch schreiben kann

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = c \quad . \tag{18}$$

Diese Gleichung ist aber nichts anderes als das RAOULTsche Gesetz der Dampfdruckerniedrigung. Wir sehen also, daß die Gültigkeit dieses Gesetzes die Bedingung dafür ist, daß die Löslichkeitskurve der einfachen Gleichung (5) genügt.

Daraus ergibt sich nun nicht nur die oben auf anderem Wege abgeleitete Folgerung, daß für verdünnte Lösungen diese einfache Gleichung Geltung hat, sondern auch, daß man im Gebiete konzentrierterer Lösungen immer durch Verfolgung der Veränderung des Dampfdruckes der beiden flüssigen Bestandteile mit der Konzentration vorausbestimmen kann, in welchen Fällen diese Gleichung für die Löslichkeit des festen Stoffes zutreffend ist.

Über die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Konzentration bei Flüssigkeitsgemischen liegen eine ziemlich große Anzahl von Untersuchungen vor. J. VON ZAWIDSKY [1]) hat dieselben zusammengestellt und aus eigenen und fremden Messungen verschiedene Beziehungen abgeleitet. Nicht assoziierte und einander chemisch nicht zu fern stehende Flüssigkeiten zeigen in der Regel geradlinige Dampfdruckkurven, also Gültigkeit des RAOULTschen Gesetzes über das ganze Konzentrationsintervall. Speziell gefunden wurde dies bei Benzol mit Chlorbenzol, Brombenzol und Äthylenchlorid, bei Toluol mit Chlorbenzol und Brombenzol, bei Äthylenchlorid mit Propylenbromid und bei Methylchlorid mit Kohlendioxyd. In diesen und ähnlichen Fällen kann man also voraussehen, daß die Löslichkeitskurve im ganzen Gebiete der Gleichung (5) gehorcht.

Wir können dieses wichtige Resultat vergleichen mit den von IWAN SCHRÖDER [2]) gemachten Beobachtungen. Dieser Forscher war ausgegangen von ähnlichen Betrachtungen, wie sie auf S. 46 angestellt worden waren, und hatte die Gleichung (10) daraus als allgemeine Gleichung der Löslichkeitskurve abgeleitet. Diese Betrachtungen sind, wie wir damals gesehen haben, unzureichend; auf Grund der obigen Überlegungen können wir die Resultate seiner Versuche sofort verstehen.

Er fand der Gleichung (6) entsprechende Löslichkeitskurven für Lösungen von

festem Dibrombenzol in Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Brombenzol;
festem Naphthalin in Benzol, Chlorbenzol und Tetrachlorkohlenstoff;
festem m-Dinitrobenzol in Benzol, Brombenzol und Chloroform.

In allen angeführten Fällen ist eine geradlinige Dampfdruckkurve entweder direkt beobachtet oder nach der Analogie zu erwarten.

Ähnlich verhalten sich Naphtalin und Triphenylmethan in den Lösungsmitteln Schwefelkohlenstoff und Chloroform, wie die von SCHRÖDER ausgeführte Rechnung mit den von ÉTARD [3]) erhaltenen Zahlen beweist.

Im Gegensatz dazu zeigen die Lösungen von p-Dibrombenzol in Äthyl-, Propyl- und Isobutylalkohol sehr erhebliche Abweichungen; nach der Zusammenstellung von ZAWIDSKY haben auch in allen Fällen, in denen ein Alkohol der eine Bestandteil ist, die Dampfdruckkurven eine von der geraden Linie mehr oder minder abweichende Form, entsprechend der Tatsache, daß die Alkohole im flüssigen Zustand Assoziation zeigen.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **35**, 129 (1900).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 449 (1893).
[3]) C. R. **115**, 950 (1892).

LINEBARGER[1]) hat bei der Untersuchung von Quecksilberchlorid, Quecksilberbromid und anderen in organischen Lösungsmitteln löslichen Salzen die Regel von SCHRÖDER nicht bestätigt gefunden.

Eine weitere bemerkenswerte Folgerung aus der Gleichung (5), die ebenfalls von SCHRÖDER gezogen und experimentell bestätigt worden ist, ist das Zusammenfallen der Kurven für den gleichen Stoff bei verschiedenen Lösungsmitteln. Es ist das unmittelbar aus der Gleichung zu ersehen, denn ihre rechte Seite enthält keine Größe, die von der Natur des Lösungsmittels abhängt. Es sind also unter den Voraussetzungen, die die Gültigkeit obiger Gleichung bedingen, die Löslichkeiten eines Stoffes, bezogen auf molekulare Mengen bei gleichen Temperaturen, in den verschiedenen Lösungsmitteln einander gleich.

SCHRÖDER hat aus seinen Versuchen auch noch den Satz abgeleitet, daß die Löslichkeitskurven für verschiedene gelöste Stoffe ebenfalls nahe zusammenfallen, wenn sie vom Schmelzpunkte des gelösten Stoffes abwärts gerechnet werden. Theoretisch ist eine Notwendigkeit für diesen Satz nicht einzusehen. Voraussetzung für seine Gültigkeit wäre, daß $\frac{Q}{RT^2}$ für verschiedene Stoffe den gleichen Wert hat, was allgemein sicher nicht der Fall ist. Immerhin bleibt die Übereinstimmung in den untersuchten Fällen bemerkenswert, doch ist die Anzahl der untersuchten Substanzen für alle weiteren Schlüsse viel zu gering.

Wir kehren nun wieder zu der allgemeinen Form der Gleichung der Löslichkeitskurve zurück:

$$\frac{d \ln c}{dT} = -\frac{Q}{RT^2(1-c)\left(\frac{\partial \ln p}{\partial c}\right)_T} \quad . \tag{16}$$

Wir wollen wieder annehmen, daß Q positiv und annähernd konstant ist, was in allen Fällen, in denen Dissoziation u. dgl. ausgeschlossen ist, mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden darf.

Man sieht dann, daß für die Abweichungen von dem normalen Verlaufe der Kurve alles auf das Vorzeichen und die Größe von $\frac{\partial \ln p}{\partial c}$ ankommt[2]).

Es fragt sich nun, was sich über diese Größe und ihren Verlauf voraussagen läßt. Nach ZAWIDSKY zeigen sich Abweichungen der Dampfdruckkurve von der geradlinigen Form namentlich in Fällen, wo chemische Verbindungen beider Bestandteile oder eine bedeutende Assoziation des einen derselben vorliegt.

Es kann nun auch sein, daß $\frac{\partial \ln p}{\partial c}$ sehr klein (seinem absoluten Werte nach) wird. Dann wird $\frac{d \ln c}{dT}$ sehr groß, die Kurve wird nahezu senkrecht nach aufwärts steigen. Dieser Fall kommt jedoch relativ selten zur Beobachtung; ein

---

[1]) Amer. Journ. of science 49, 48 (1896).

[2]) Diese Größe ist ja überhaupt maßgebend für die Innigkeit der Mischung eines Gemenges und für dessen ganzes Verhalten, denn sie stellt die Änderung des chemischen Potentials der beiden Stoffe mit der Konzentration dar. Wenn nämlich der Dampf den Gasgesetzen gehorcht, so ist das chemische Potential eines Stoffes im Dampfzustand nach W. GIBBS gegeben durch die Formel

$$RT \ln p + \Theta \quad ,$$

worin p den Partialdruck der betreffenden Substanz und Θ eine bloße Temperaturfunktion bedeutet. Da nun aber das chemische Potential irgend eines Stoffes in koexistierenden Phasen den gleichen Wert haben muß, so ist der Wert des Potentials in der Lösung durch den gleichen Ausdruck gegeben.

interessantes Beispiel hat ALEXEJEW[1]) in der Lösung von Salicylsäure in Wasser gefunden (vgl. die beistehende Kurve Fig. 17).

Endlich wäre auch noch der Fall denkbar, daß $\frac{\partial \ln p}{\partial c}$ positiv würde. Dieser Fall beansprucht, obwohl er experimentell nicht realisiert worden und wahrscheinlich auch nicht realisierbar ist, ein erhebliches theoretisches Interesse.

Zunächst ist es klar, daß dies an den beiden Enden der Löslichkeitskurve nicht eintreten kann, da es mit den bekannten für verdünnte Lösungen geltenden Gesetzen von HENRY und RAOULT in Widerspruch stünde. Daher wird $\frac{\partial \ln p}{\partial c}$, wenn es überhaupt einen positiven Wert annimmt, zweimal durch Null gehen müssen. Wir erhalten so eine Löslichkeitskurve mit zwei vertikalen Tangenten und einer S-förmigen Krümmung (Fig. 18).

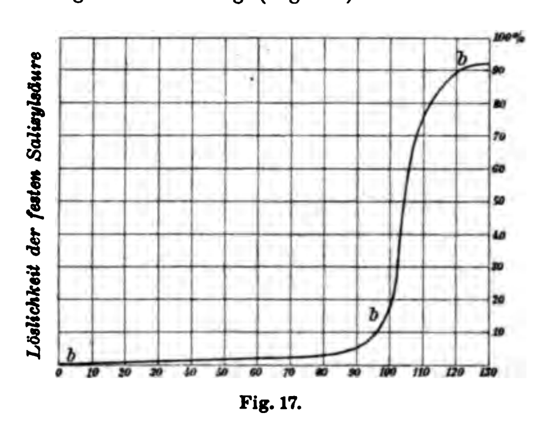


Fig. 17.

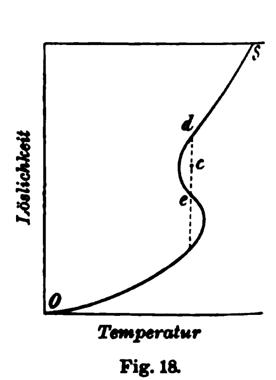


Fig. 18.

Solche S-förmige Kurven können aber nie zur Beobachtung kommen, da sie keine stabilen Zustände darstellen.

Ein positiver Wert von $\frac{\partial \ln p}{\partial c}$ bedeutet, daß der Partialdruck des Lösungsmittels über einer konzentrierteren Lösung größer ist als über einer verdünnteren. Bringen wir also zwei derartige Lösungen von verschiedener Konzentration in den gleichen Raum, so wird eine Destillation des Lösungsmittels in der Richtung von der konzentrierteren zu der verdünnteren Lösung stattfinden. Es wird also, wenn das System sich selbst überlassen bleibt, nicht, wie gewöhnlich, ein Ausgleich der vorhandenen Konzentrationsunterschiede, sondern im Gegenteil eine Verstärkung derselben erfolgen. Dies wird eine freiwillige Entmischung, eine Trennung in zwei flüssige Phasen zur Folge haben, und zwar wird diese Entmischung so lange fortschreiten, bis zwei flüssige Phasen von verschiedener Zusammensetzung, aber gleichem Dampfdruck entstanden sind, die dann im stabilen Gleichgewicht nebeneinander bestehen bleiben können[2]).

Somit kann eine derartige Kurvenform jedenfalls nie wirklich auftreten. Es ist das ein ganz analoger Fall wie bei der theoretischen Dampfdruckkurve, welche nach JAMES THOMSON und VAN DER WAALS[3]) unterhalb des kritischen Punktes ebenfalls eine S-Form hat, die keinen stabilen Zuständen entspricht. Das Resultat ist auch in beiden Fällen das gleiche: e i n e T r e n n u n g d e s S y s t e m s i n z w e i P h a s e n.

---

[1]) Wied. Ann. **28**, 330 (1886).
[2]) OSTWALD, Wied. Ann. **63**, 336 (1897).
[3]) Kontinuität, I. Teil, S. 96.

Es treffen in diesem Fall die Löslichkeitskurve des festen und des flüssigen Stoffes zusammen; dieser Fall wird daher im Kapitel VII, S. 105 u. f., in dem der Einfluß des Zustandes auf die Löslichkeit behandelt wird, näher zu besprechen sein.

d) Eigentümlichkeiten der Löslichkeitskurve beim Eintreten des kritischen Zustandes.

Bei den obigen Betrachtungen wurde vorausgesetzt, daß der Schmelzpunkt des Bodenkörpers erreicht werden kann, bevor das Lösungsmittel in den kritischen Zustand übergeht. Ist das letztere der Fall, so kann der Verlauf der Erscheinungen sehr eigentümlich werden. A. SMITS[1]), der sich hiermit von der theoretischen und experimentellen Seite beschäftigt hat, zeigte, daß in diesem Falle die Löslichkeitskurve des festen Stoffes unter Umständen eine Unterbrechung erfahren kann. In der Nähe des Endpunktes der Löslichkeitskurve, also des Schmelzpunktes des Bodenkörpers, treten aber dann wieder normale Verhältnisse ein. Bedingung für das Auftreten dieser Erscheinung ist eine geringe Löslichkeit. Die Lösungen von Antrachinon in Äther erwiesen sich als ein geeignetes Beispiel, an welchem SMITS diese Erscheinungen genau verfolgen konnte.

e) Eigentümlichkeiten der Löslichkeitskurve für Verbindungen mit dem Lösungsmittel.

Bisher hatten wir angenommen, daß der gelöste Stoff ohne Lösungsmittel auskristallisiert. Es kommen aber häufig Fälle vor, in denen sich eine Verbindung mit dem Lösungsmittel abscheidet. Namentlich bei Salzen, Säuren und Basen ist die Neigung, aus wässeriger Lösung als Hydrat auszukristallisieren, eine sehr große; aber auch in anderen Fällen ist das Auftreten einer Verbindung mit dem Lösungsmittel nicht selten. Im allgemeinen bringt dieses Zusammenkristallisieren mit dem Lösungsmittel in bezug auf den Verlauf der Löslichkeitskurve keine Besonderheiten mit sich. Auffallende und wichtige Eigentümlichkeiten treten aber auf, wenn sich die Löslichkeitskurve über den Schmelzpunkt der festen Verbindung hinaus verfolgen läßt. Man kommt dann zu gesättigten Lösungen, welche reicher an dem gelösten Stoff sind als der Bodenkörper, die also z. B. mehr Salz auf 1 g Wasser enthalten als das feste Hydrat. Natürlich darf man hier die Konzentration nicht mehr ausdrücken durch die in 100 Teilen Lösungsmittel (oder Lösung) enthaltene Gewichtsmenge der auskristallisierten Verbindung, also in dem speziellen Falle des Hydrates, — denn dann würden sich negative Werte ergeben —, sondern man muß sie ausdrücken durch die Gewichtsmenge des Bodenkörpers ohne Lösungsmittel, also in dem speziellen Falle des wasserfreien Salzes.

Diese eigentümlichen Löslichkeitskurven wurden zuerst von L. PFAUNDLER und SCHNEGG[2]) bei den verschiedenen Hydraten der Schwefelsäure genauer studiert und richtig gedeutet, nachdem früher schon ORDWAY[3]) bei der Salpetersäure und mehreren Nitraten auf derartige Erscheinungen gestoßen war. Dann haben namentlich die Untersuchungen von H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM[4]) an den Hydraten des Bromwasserstoffes, Chlorçalciums, Eisenchlorids usw. sehr zur Erweiterung und Vertiefung unserer Kenntnisse über diese interessante Form der Löslichkeitskurve beigetragen, und von da an wurden dann in rascher Folge eine große Anzahl hierher gehöriger Hydrate von Salzen, Säuren und Basen aufgefunden, desgleichen auch eine Anzahl von derartigen Fällen bei Nichtelektrolyten, wie Chlor

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **51**, 193; **52**, 587 (1905).
[2]) Sitzungsber. der kais. Akad. in Wien **71**, 382 (1875).
[3]) Sill. Amer. chem. J. (2) **27**, 16 (1859).
[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 449 (1888); **4**, 31 (1889); **10**, 477 (1892).

und Jod[1]), Triphenylmethan und Benzol[2]) und analogen Verbindungen, bei Verbindungen des Anilins und anderer Amide mit Phenolen[3]) und endlich bei zahlreichen Metalllegierungen[4]).

Man sieht sofort, daß in diesem Falle eine Lösung, die mehr Salz enthält als die gesättigte Lösung, nicht übersättigt zu sein braucht. Daher ist es auch nicht allgemein zulässig, die Übersättigung in dieser Weise zu definieren. Allgemein anwendbar ist dagegen die früher gegebene Definition einer übersättigten Lösung als einer solchen, in welcher ein Kristall des Bodenkörpers weiterwächst.

In welcher Menge die Verbindung als solche in Lösung existiert, soll hier zunächst nicht erörtert werden. In den wenigsten Fällen ist diese Frage bisher bestimmt entschieden worden. Der allgemeine Verlauf der Erscheinung hängt auch nicht davon ab, ob dies der Fall ist oder nicht; aber aus der speziellen Form der Kurve kann man, wie wir sehen werden, wichtige Anhaltspunkte über die Frage nach der Existenz von Hydraten und analogen Verbindungen in Lösung gewinnen. Ist die Methode bisher auch noch nicht häufig angewendet worden und sind zuverlässige Berechnungen des Grades der Hydratation auf Grund derselben zurzeit auch nicht ausführbar, so ist sie in bezug auf Sicherheit der Grundlage doch allen anderen zur Entscheidung der Frage angewendeten überlegen.

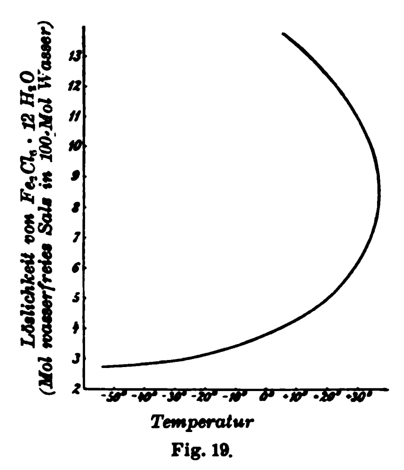


Fig. 19.

Zum besseren Überblick über diese Verhältnisse seien die Resultate, die ROOZEBOOM für das Hydrat $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ erhalten hat, in der Tabelle und Kurve (Fig. 19) mitgeteilt. In der ersten Spalte der Tabelle sind die Temperaturen, in der zweiten die Konzentration des Eisenchlorids, ausgedrückt in Mol Fe_2Cl_6 auf 100 Mol Wasser, angegeben. Die gleichen Größen sind die Koordinaten der Kurve. Die dritte Spalte der Tabelle enthält die Anzahl der Mol Wasser auf ein Mol Fe_2Cl_6.

Tabelle II.

Temperatur Grad	Mol Fe_2Cl_6 auf 100 Mol H_2O	Mol H_2O auf 1 Mol Fe_2Cl_6	Temperatur Grad	Mol Fe_2Cl_6 auf 100 Mol H_2O	Mol H_2O auf 1 Mol Fe_2Cl_6
−55	2,75	36,4	37	8,33	12,0
−41	2,81	35,6	36	9,29	10,8
−27	2,98	33,6	33	10,45	9,57
0	4,13	24,2	30	11,20	8,92
10	4,54	22,0	27,4	12,15	8,23
20	5,10	19,6	20	12,83	7,80
30	5,93	16,9	10	13,20	7,57
35	6,78	14,8	8	13,70	7,30
36,5	7,93	12,6			

[1]) W. STORTENBEKER, Zeitschr. f. phys. Chem. 3, 11, (1889); **10, 183, (1892).**

[2]) KURILOFF, Zeitschr. f. phys. Chem. 23, 547 und 673 (1897); FRANK AUSTIN LIDBURY, Zeitschr. f. phys. Chem. 39, 453 (1902).

[3]) R. KREMANN, Sitzungsber. der kais. Akademie in Wien, **114, Sitzung vom 21. Dez. 1905.**

[4]) N. S. KURNAKOW, Zeitschr. f. anorg. Chem. 23, 439 (1900); C. T. HEYCOCK und F. H. NEVILLE, Philos. Trans. 194, 201 (1900).

Es fällt hier zunächst auf, daß die Löslichkeitskurve rückläufig ist und an einer Stelle eine vertikale Tangente besitzt, während doch früher bewiesen wurde, daß eine solche Form nicht vorkommen kann. Der dort gegebene Beweis hatte die Formel (16) für die Löslichkeitskurve zur Voraussetzung; in dem Falle, daß der Bodenkörper eine Verbindung der beiden Bestandteile ist, nimmt diese jedoch eine etwas andere Form an.

Wir wollen die auf S. 49 und 50 gegebene Ableitung unter der Voraussetzung durchführen, daß statt des reinen, gelösten Stoffes eine Verbindung desselben mit b Mol des Lösungsmittels, etwa ein Hydrat auskristalisiert. x bedeute wieder die in der Lösung in 1 Mol des Lösungsmittel enthaltene Anzahl von Mol des gelösten Stoffes und zwar muß dabei aus den oben angegebenen Gründen mit dem gelöste Stoff als solchem ohne Lösungsmittel, also z. B. mit dem wasserfreien Salz gerechnet werden.

Wenn wir nun wieder 1 Mol Lösungsmittel verdampfen lassen, so kristallisieren jetzt nicht x Mol des Bodenkörpers, sondern $\frac{x}{1-bx}$. Denn wenn x Mol auskristallisieren, so muß im ganzen 1 Mol Lösungsmittel entfernt werden. In den festen Bodenkörper gehen aber bx Mol ein, also werden $1 - bx$ verdampfen und folglich werden, wenn 1 Mol verdampft, $\frac{x}{1-bx}$ Mol auskristallisieren. Es ist daher Gleichung (12) durch folgende zu ersetzen:

$$\varrho = \varrho' - Q\frac{x}{1-bx} \quad . \tag{12a}$$

Alles andere bleibt ungeändert, so daß die Endgleichung (15) jetzt die Form annimmt[1]):

$$\frac{d\ln x}{dT} = -\frac{Q}{RT^2(1-bx)\left(\frac{\partial \ln p}{\partial x}\right)_T} \quad . \tag{15a}$$

In diesem Falle kann man die Kurve auch für stabile Zustände, also für negative Werte von $\frac{\partial \ln p}{\partial x}$, eine vertikale Tangente haben und sich dann nach rückwärts krümmen.

Es wird nämlich

$$\frac{dx}{dT} = \infty, \quad \text{wenn} \quad x = \frac{1}{b} \quad ,$$

d. h. nach der Definition dieser Größen, wenn die **Zusammensetzung der Lösung derjenigen der festen Verbindung gleich geworden ist.**

$$\frac{dx}{dT} \text{ wird negativ, wenn } x > \frac{1}{b} \quad ;$$

d. h. die Kurve biegt sich nach rückwärts, wenn die Lösung reicher an dem gelösten Stoff ist, als der feste Bodenkörper.

Daß dies tatsächlich der Fall ist, kann man auch in folgender Art beweisen. Wir können uns denken, daß wir das Hydrat schmelzen und der Schmelze dann einerseits Wasser, andererseits wasserfreies Salz zusetzen. Dann werden diese Fremdkörper erniedrigend auf den Schmelzpunkt wirken, folglich muß dieser selbst die höchste Temperatur sein, bei der Hydrat bestehen kann. Aus den Zahlen der obigen Tabelle läßt sich die Richtigkeit dieses Satzes ebenfalls sofort erkennen.

---

[1]) H. W. B. Roozeboom, Rec. **5**, 133, (1886); Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 45 (1889).

Wir wollen nun die experimentellen Konsequenzen dieser Kurve noch weiter betrachten.

Zunächst ist zu beachten, daß ein solcher Schmelzpunkt nicht verwechselt werden darf mit den Schmelzerscheinungen, wie sie auch häufig bei Hydraten vorkommen, z. B. beim Glaubersalz bei 32°. Dort findet gleichzeitig eine Ausscheidung von wasserfreiem Salze statt; dieses „Schmelzen im Kristallwasser" ist also eine Umwandlungserscheinung, bei der eine neue Phase entsteht. In dem jetzt betrachteten Falle dagegen geschieht nichts derartiges, sondern es entsteht eine Schmelze, deren Zusammensetzung sich von derjenigen der festen Phase nicht unterscheidet, ganz wie beim Schmelzen eines einheitlichen Stoffes. Diese Temperatur soll daher zum Unterschied von den Schmelzerscheinungen im Umwandlungspunkte als echter Schmelzpunkt bezeichnet werden.

Betrachtet man eine gesättigte Lösung, die reicher an dem Salze ist als das Hydrat bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes, so wird sie beim Zufügen von Wasser Salz abscheiden.

Gehen wir von einer verdünnten Lösung aus und entziehen ihr durch Verdampfen Wasser, so wird die Konzentration sich nach oben verschieben, bis wir die Kurve schneiden; dann scheidet sich, wenn wir Übersättigung ausschließen, das feste Hydrat aus. Währenddessen bleibt die Konzentration konstant. Es wird so bei weiterem Verdunsten das Ganze erstarren. Fahren wir mit der Wasserentziehung bei konstanter Temperatur fort, so kann die Löslichkeitskurve noch einmal geschnitten werden, es kann sich also wieder eine Lösung bilden. Dann tritt die sonderbare Erscheinung ein, daß wir durch Wasserentziehung das Hydrat zum Schmelzen und schließlich zum vollkommenen Zerfließen bringen können.

Noch kompliziertere und auf den ersten Blick unbegreiflich erscheinende Tatsachen werden beobachtet, wenn bei der gleichen Temperatur mehrere Hydrate bestehen können. So muß eine Ferrichloridlösung zwischen 30° und 32°, wenn ihr Wasser entzogen wird, dreimal unter Entstehung von drei verschiedenen Hydraten eintrocknen und in den dazwischen liegenden Zuständen zerfließen.

Diese Verhältnisse gehören in das Kapitel der Löslichkeit verschiedener Hydrate und ihrer Umwandlungen. Dabei wird sich dann auch zeigen, daß diese rückläufigen Löslichkeitskurven sich nicht ins Unendliche weiter erstrecken, sondern in der Regel bald von der Kurve eines niedrigeren Hydrates oder des Anhydrides geschnitten werden und damit, wenigstens soweit stabile Zustände in Frage kommen, ihr Ende finden.

Wenn man die beiden vom echten Schmelzpunkte nach abwärts verlaufenden Äste der Löslichkeitskurve als Schmelzkurven des festen Hydrates ansieht, dessen Schmelzpunkt durch den Zusatz von Wasser einerseits, von wasserfreier Substanz andererseits erniedrigt worden ist, wie er auch durch fremde Zusätze nach den gleichen Regeln wie ein gewöhnlicher Schmelzpunkt erniedrigt wird[1]), so würde man zunächst zu erwarten haben, daß hier die beiden Kurven unter einem scharfen Winkel aneinander stoßen. Dies ist jedoch nicht der Fall, sondern es zeigt sich eine stetig gerundete Kurve und daraus kann man schließen, daß die Verbindung mit dem Lösungsmittel wenigstens teilweise dissoziiert ist[2]). Je stärker die Rundung der Kurve ist und je mehr die beobachtete Schmelzpunktserniedrigung hinter der nach dem RAOULTschen Gesetze der Gefrierpunktserniedrigung berechneten zurückbleibt, für um so größer wird man die Dissoziation ansehen dürfen, ohne daß man jedoch zurzeit über den Betrag derselben irgend welche zuverlässige Zahlen angeben könnte.

Es gibt auch noch andere Mittel, um in diesem Falle Anhaltspunkte über den Grad der Dissoziation der Hydrate zu gewinnen, nämlich den Dampfdruck

[1]) VAN'T HOFF und DAWSON, Zeitschr. f. phys. Chem. **22**, 598 (1897).

[2]) Vgl. darüber die Rechnung von H. A. LORENTZ in der Abhandlung von STORTENBEKER, Zeitschr. f. phys. Chem. **10**, 194 (1892); VAN'T HOFF, Vorlesungen über theor. und phys. Chem., 1. Aufl., 1898, I, S. 66; LIDBURY, Zeitschr. f. phys. Chem. **39**, 453 (1902); F. W. KÜSTER und R. KREMANN, Zeitschr. f. anorg. Chem. **41**, 34 (1904).

und die Kristallisationsgeschwindigkeit, woraus LIDBURY beim Hexahydrat des Chlorcalciums auf eine sehr erhebliche, bei der Schwefelsäure auf eine sehr geringe Dissoziation der Hydrate in der Lösung geschlossen hat.

Im folgenden seien einige Beispiele solcher Schmelzpunkte von Hydraten oder anderen Verbindungen mit dem Lösungsmittel angeführt:

Tabelle III.

	Substanz	Echter Schmelzpunkt Grad
1. Säuren und Wasser.		
Schwefelsäure	$H_2S_2O_7 = SO_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$	+ 36
	$H_2SO_4 = SO_3 \cdot H_2O$	+ 10,35
	$H_2SO_4 \cdot H_2O = SO_3 \cdot 2 H_2O$	+ 8,53
	$H_2SO_4 \cdot 2 H_2O = SO_3 \cdot 3 H_2O$	— 38,9
	$H_2SO_4 \cdot 4 H_3O = SO_3 \cdot 5 H_2O$	— 25
Salpetersäure	$HNO_3 \cdot H_2O$	— 38
	$HNO_3 \cdot 3 H_2O$	— 18,5
Salzsäure	$HCl \cdot 3 H_2O$	— 24,9
Bromwasserstoff	$HBr \cdot 2 H_2O$	— 11,3
Jodwasserstoff	$HJ \cdot 3 H_2O$	— 48
	$HJ \cdot 4 H_2O$	— 35,5
Überchlorsäure	$HClO_4 \cdot H_2O$	+ 50
	$HClO_4 \cdot 2 H_2O$	— 17,8
	$HClO_4 \cdot 3 H_2O\ \alpha$	— 43,2
	$HClO_4 \cdot 3 H_2O\ \beta$	— 37
	$HClO_4 \cdot 3{,}5 H_2O$	— 41,4
2. Alkalien und Wasser.		
Kaliumhydroxyd	$KOH \cdot H_2O$	+143
Natriumhydroxyd	$NaOH \cdot H_2O$	+ 64,3
	$NaOH \cdot 3{,}5 H_2O$	+ 15,5
3. Neutralsalze und Wasser.		
Lithiumborat	$LiBO_2 \cdot 8 H_2O$	+ 47
Lithiumnitrat	$LiNO_3 \cdot 3 H_2O$	+ 29,88
Magnesiumchlorid	$MgCl_2 \cdot 12 H_2O$	— 16,4
Magnesiumnitrat	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	+ 90
Magnesiumjodat	$Mg(JO_3)_2 \cdot 10 H_2O$	+ 50
Calciumchlorid	$CaCl_2 \cdot 6 H_2O$	+ 30,2
Calciumbromid	$CaBr_2 \cdot 6 H_2O$	+ 34,2
Manganonitrat	$Mn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	+ 25,8
Zinkchlorid	$ZnCl_2 \cdot 2{,}5 H_2O$	+ 12,5
	$ZnCl_2 \cdot 3 H_2O$	+ 6,5
Zinknitrat	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	+ 36,4
Zinkjodid	$ZnJ_2 \cdot 2 H_2O$	+ 27
Ferrichlorid	$FeCl_3 \cdot 2 H_2O$	+ 73,5
	$FeCl_3 \cdot 2{,}5 H_2O$	+ 56
	$FeCl_3 \cdot 3{,}5 H_2O$	+ 32,5
	$FeCl_3 \cdot 6 H_2O$	+ 37

4. Nichtelektrolyte.	Substanz	Echter Schmelzpunkt Grad
Jod und Chlor . . .	JCl α	+ 27,2
	JCl β	+ 13,9
	JCl_3	+ 101
Triphenylmethan und Benzol	$(C_6H_5)_3CH + C_6H_6$	+ 76,2
Pikrinsäure und β-Naphtol	$C_6H_2 \cdot (NO_3)_3OH + C_{10}H_7OH$	+ 157
Phenol und Anilin .	$C_6H_5 \cdot OH + C_6H_5 \cdot NH_2$	+ 30,6
5. Metalllegierungen.		
Kaliumamalgam . .	KHg_2	+ 269,8
Natriumamalgam . .	$NaHg_2$	+ 346
Natrium und Cadmium	$NaCd_2$	+ 395
Natrium und Blei .	Na_2Pb	+ 420
Natrium und Wismut	Na_3Bi	+ 720
Aluminium und Gold	Au_2Al	+ 615
	$AuAl_2$	+1055

f) Maxima und Minima der Löslichkeitskurve.

Bei den bisherigen Betrachtungen hatten wir nur den Einfluß der Größe $\frac{\partial \ln p}{\partial c}$ in Erwägung gezogen und die eventuellen Veränderungen der Lösungswärme außer Betracht gelassen. Es ist auch sehr wahrscheinlich, daß diese in normalen Fällen, d. h. in solchen, bei denen keine chemischen Reaktionen, wie Verbindungen mit dem Lösungsmittel, Assoziation, Dissoziation u. dgl. vorkommen, nur untergeordneten Einfluß haben. Anders liegt die Sache vor allem bei Elektrolyten, wo bei dem Übergange in den Ionenzustand erhebliche Wärmemengen gebunden oder auch entwickelt werden können. Es kann dann vorkommen, daß diese Dissoziationswärme gleich der Lösungswärme des nicht dissoziierten Stoffes wird und daher die Summe aus diesen beiden den Wert 0 annimmt. Dann geht die Löslichkeit durch ein Maximum oder Minimum hindurch, was namentlich bei Salzen nicht selten beobachtet worden ist.

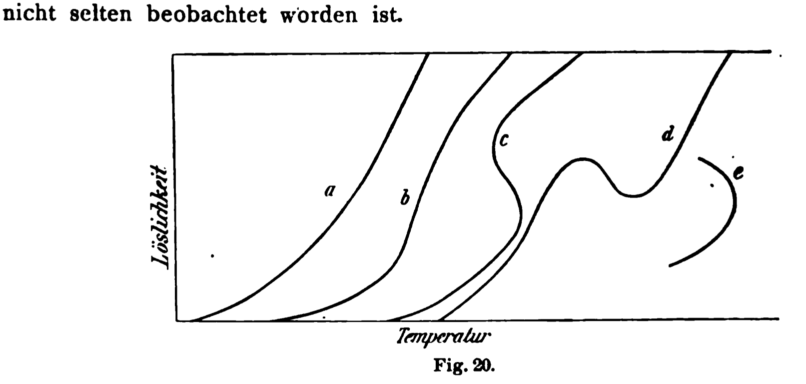


Fig. 20.

Die Theorie kann zurzeit näheres darüber, in welchen Fällen dies eintritt, nicht voraussagen. Mit Bestimmtheit läßt sich nur behaupten, daß in allen Fällen, in denen ein Maximum auftritt, die Kurve auch ein Minimum zeigen muß, da, wie wir früher gesehen haben, die Richtung der Kurve an ihrem Anfange und an ihrem Ende stets von links unten nach rechts oben ansteigend verläuft.

g) Allgemeine Typen der Löslichkeitskurve.

Wir können jetzt folgende Haupttypen der Löslichkeitskurve als möglich aufstellen:

a) Die normale Kurve. Sie ist durch Gleichung (6) gegeben. Hierzu rechnen wir aber auch Kurven, die dieser Gleichung nicht streng gehorchen, jedoch im wesentlichen einen ähnlichen Verlauf zeigen, also im ganzen Gebiete ansteigen und weder einen Wendepunkt noch ein Maximum oder Minimum besitzen. Da der untere Teil der Kurve immer konvex gegen die Abszisse ist, so ist es hier die ganze Kurve. An ihrem oberen Ende geht sie dann allmählich in eine Gerade über.

b) Kurven mit einem Wendepunkte. Da der untere Teil der Kurve konvex ist, wird der obere Teil konkav sein und dann der Übergang zur geraden Linie erfolgen. Es ist auch denkbar, daß bei derselben Kurve mehrere Wendepunkte auftreten. Wird die Tangente im Wendepunkte sehr steil, wie bei Salizylsäure und Wasser (vgl. Fig. 17 auf S. 54), so bildet diese Form den Übergang zum nächsten Typus.

c) S-förmige Kurven von der Art, daß der rückläufige Teil des S der Konzentrationsachse zugekehrt ist. Sie können, wie auf S. 54 bewiesen ist, nie stabilen Zuständen entsprechen; es tritt hier immer eine Trennung in zwei flüssige Phasen ein. Die nähere Besprechung gehört daher in das Kapitel VII.

d) Kurven mit einer S-förmigen Krümmung, die der Temperaturachse zugekehrt ist. Wir haben hier den Fall eines Maximums und Minimums der Löslichkeit. In einem gewissen Gebiete wird der gleiche Wert der Löslichkeit bei drei verschiedenen Temperaturen auftreten. Die Kurve entspricht durchweg stabilen Zuständen.

e) Die rückläufige Löslichkeitskurve. Sie kann nur vorkommen, wenn der Bodenkörper eine Verbindung mit dem Lösungsmittel, z. B. ein Hydrat ist.

Natürlich können noch kompliziertere Fälle vorkommen durch Kombination von zwei oder mehreren dieser Typen. Es wäre auch denkbar, daß infolge irgend welcher Anomalien, z. B. des Molekulargewichtes, die vorausgesetzten einfachen Formen an den Endpunkten der Kurve nicht auftreten. Doch soll auf diese bisher nie genauer studierten und jedenfalls seltenen Fälle nicht näher eingegangen werden.

Nur in den wenigsten Fällen wird eine Löslichkeitslinie in ihrem ganzen Umfange zur Beobachtung kommen können, in der Regel kennt man nur einen kleinen Teil, weshalb man z. B. in vielen Fällen nur entweder das Maximum oder das Minimum und nicht beide aufgefunden hat. Denn die Kurve findet praktisch ihr Ende durch das Auftreten neuer Phasen wie anderer Hydrate oder des festen Lösungsmittels. Nach oben ist durch den Siedepunkt zwar keine theoretische Grenze gegeben, aber die experimentelle Untersuchung wird doch bei höherem Druck stark erschwert und daher in der Regel nicht erheblich über diesen Punkt hinaus fortgesetzt. Endlich kann auch, wenn der kritische Punkt des Lösungsmittels unter dem Schmelzpunkt des gelösten Stoffes liegt, die Löslichkeitskurve vor dem Schmelzpunkt des Bodenkörpers eine Unterbrechung erfahren (vgl. S. 55).

So kommt es, daß die angegebenen Formen mehr als theoretische Kombinationen verschiedener beobachteter Kurven angesehen werden müssen

h) Ableitung der Löslichkeitskurve aus derjenigen anderer Stoffe.

Die Analogie des Vorganges der Auflösung mit demjenigen der Verdampfung hat A. Findlay[1]) zur Aufstellung einer Gesetzmäßigkeit geführt, durch welche sich die Löslichkeitskurven verschiedener Stoffe aufeinander beziehen lassen.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **41**, 28 (1902); **42**, 110 (1902).

Seinen Ausgangspunkt bilden hier, zum Unterschied von den vorausgehenden Überlegungen, nicht thermodynamische Rechnungen, sondern eine Analogie mit der von RAMSAY und YOUNG für die Dampfdruckkurven nahe verwandter Stoffe gefundene Beziehung.

Sind T und T' die Temperaturen, bei welchen zwei Stoffe die gleiche Löslichkeit haben, so besteht nach FINDLAY die Beziehung

$$\frac{T}{T'} = a + b\,T \quad ,$$

worin a und b konstante Größen sind.

Die Gleichung hat es in einigen Fällen ermöglicht, die Löslichkeitskurve eines Stoffes aus derjenigen eines anderen ihm nahestehenden zu berechnen und zwar auch, was sehr bemerkenswert ist, in dem Falle dissoziierter Stoffe.

Daß der Beziehung aber eine allgemeine strenge Gültigkeit nicht zukommt, hat FINDLAY selbst auf Grund theoretischer Überlegungen in seiner zweiten Abhandlung hervorgehoben.

i) Empirisches über die Löslichkeitskurve von Nichtelektrolyten.

Wir beginnen mit der Besprechung der für Lösungen von Nichtelektrolyten vorliegenden Beobachtungen.

Die Versuche von SCHRÖDER sind bereits früher erwähnt worden. In der Regel kamen normale Kurven zur Beobachtung, was ja auch die Theorie voraussehen ließ.

Ähnliche Kurven hat ÉTARD[1]) mit Schwefel in verschiedenen Lösungsmitteln und Diphenylamin, Naphtalin und Triphenylmethan in einigen organischen Lösungsmitteln erhalten.

Auch die Versuche von KURILOFF[2]) zeigen, soweit nicht eine rückläufige Löslichkeitskurve auftritt, vielfach den gleichen Typus.

Von ROLOFF[3]) sind die Gefrierkurven von Benzoesäure in Benzol, Essigsäure und Benzol, Naphthalin und Thymol, Naphthalin und Diphenylamin auch weit über die Grenzen hinaus, für welche die Gesetze verdünnter Lösungen Geltung haben, geradlinig gefunden worden, wie es die Form der normalen Kurve vom Schmelzpunkt abwärts verlangt.

Ähnliches geht aus den Gefrierpunktskurven hervor, welche DAHMS[4]) für Äthylenbromid mit Naphthalin und Diphenylamin und für Benzol mit Diphenylamin erhalten hat. Hier handelt es sich nur um Teilstücke.

Ein interessantes Beispiel eines Wendepunktes und zwar mit einer sehr nahe vertikalen Tangente zeigt die Salicylsäure in Wasser, die wegen ihrer geringfügigen Dissoziation hier auch unter die Nichtelektrolyte eingereiht werden kann. Man sieht hier die starke Abweichung vom normalen Typus, die den Eigentümlichkeiten des Wassers, vor allem seiner hohen Assoziation und Dielektrizitätskonstanten zuzuschreiben ist. Man kann schon aus der Kurve vermuten, daß sie von dem nächsten Typus, der S-Form, nicht mehr weit entfernt ist und daß also, wenn die genannten Einflüsse sich noch stärker geltend machen, eine Entmischung eintreten muß. Dies ist auch bei dem nächst niederen Homologen der Säure, der Benzoesäure, der Fall. Aber auch bei der Salicylsäure kann man unter geeigneten Bedingungen, wenn man nämlich mit übersättigten Lösungen arbeitet, eine Trennung in zwei Schichten erzielen (Kapitel VII, S. 108).

[1]) Ann. chim. phys. VII 2, 503 1894.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 23, 673 1897, 24, 44 1897.
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 325 1895.
[4]) Wied. Ann. 64, 513 1898.

k) Löslichkeitskurven von Salzen in Wasser.

Ungleich größer ist das experimentelle Material in dem der theoretischen Behandlung viel schwieriger zugänglichen Gebiete der Löslichkeit von Salzen in Wasser.

Schon in der ersten Arbeit über Löslichkeit von GAY-LUSSAC war die außerordentliche und scheinbar regellose Mannigfaltigkeit der hier beobachteten Kurven hervorgetreten. Einige Abnormitäten sind freilich dann später ausgeschieden, so vor allem das angebliche Maximum in der Löslichkeitskurve des Natriumsulfates, das auf dem Auftreten des wasserfreien Salzes, also einer neuen festen Phase beruht und daher nicht hierher gehört. Aber auch dann bleiben noch die allergrößten Verschiedenheiten übrig (vgl. die Kurven auf S. 64).

Von NORDENSKJÖLD[1]) ist auf Grund der Wahrnehmung, daß die Löslichkeit c annähernd eine gleiche verhältnismäßige Zunahme erfährt, wenn die Temperatur t um den gleichen Betrag steigt oder mit anderen Worten, daß die Löslichkeit bei einem Anwachsen der Temperatur in arithmetischer Reihe in geometrischer Reihe wächst, die Formel

$$\log c = a + b\,t$$

aufgestellt worden, welche eine Reihe von Beobachtungen gut wiedergibt und deren annähernde Gültigkeit in gewissen Fällen auch aus theoretischen Gründen zu entnehmen ist, da sie unter Umständen in die Formel (6) auf S. 44 übergeht.

ÉTARD[2]) hat die Behauptung aufgestellt, daß die Löslichkeitskurven von Salzen gerade Linien werden, wenn man die Löslichkeit nicht wie GAY-LUSSAC auf die Gewichtseinheit des Lösungsmittels, sondern auf die Gewichtseinheit der ganzen Lösung bezieht. In Fällen, wo dies nicht mit den Versuchsresultaten in Übereinstimmung zu bringen war, nimmt er an, daß die Kurve sich aus mehreren geraden Linien zusammensetzt, z. B. beim Kupfersulfat aus drei. Solche Knicke in einer Löslichkeitskurve können nur dann vorkommen, wenn eine neue Phase, etwa ein niedrigeres Hydrat entsteht. In einigen der von ÉTARD angegebene Fälle tritt diese Erscheinung ein oder ist wenigstens nicht unmöglich; aber auch in anderen Fällen, z. B. beim Kaliumnitrat oder beim Kaliumbichromat, wo dies ausgeschlossen ist, muß er, um seinen Satz aufrecht zu halten, eine Zusammensetzung der beobachteten Kurve aus zwei Geraden annehmen. Auch sind die Bestimmungen von ÉTARD nach einer etwas primitiven Methode ausgeführt und mit den Resultaten anderer Forscher vielfach nicht in Einklang.

Kann somit auch der Satz von der Geradlinigkeit der Löslichkeitskurven als allgemein und genau sicher nicht aufrecht gehalten werden, so bleibt es doch bemerkenswert, daß in so vielen Fällen wenigstens eine Annäherung an einen geradlinigen Verlauf vorhanden ist.

Besondere Bedeutung gewinnen die Resultate ÉTARDS noch dadurch, daß sie sich bis auf sehr hohe Temperaturen ausgedehnt sind und daher ein ziemlich großes Temperaturintervall umspannen.

Ebenfalls auf sehr hohe Temperaturen erstrecken sich die Untersuchungen von TILDEN und SHENSTONE[3]). Sie verfolgten die Löslichkeitskurve des Silbernitrates bis zu seinem Schmelzpunkt und fanden bei derjenigen des Gipses das Maximum bei 40° und ein Minimum bei ca. 240°.

Die Komplikationen und Knicke in der Löslichkeitskurve, die durch das Auftreten verschiedener Hydrate im festen Zustande veranlaßt werden, das bekanntlich gerade bei Salzen sehr häufig vorkommt, können erst an späterer Stelle zur Besprechung kommen. Hier seien aber noch einige allgemeinere Be-

[1]) Pogg. Ann. **136**, 309 (1869).
[2]) Ann. chim. phys. (7) **2**, 503 (1894).
[3]) Phil. trans. 1884, S. 23.

merkungen über den beobachteten Verlauf der Kurven, soweit sie sich au
selbe feste Phase beziehen, angeschlossen.

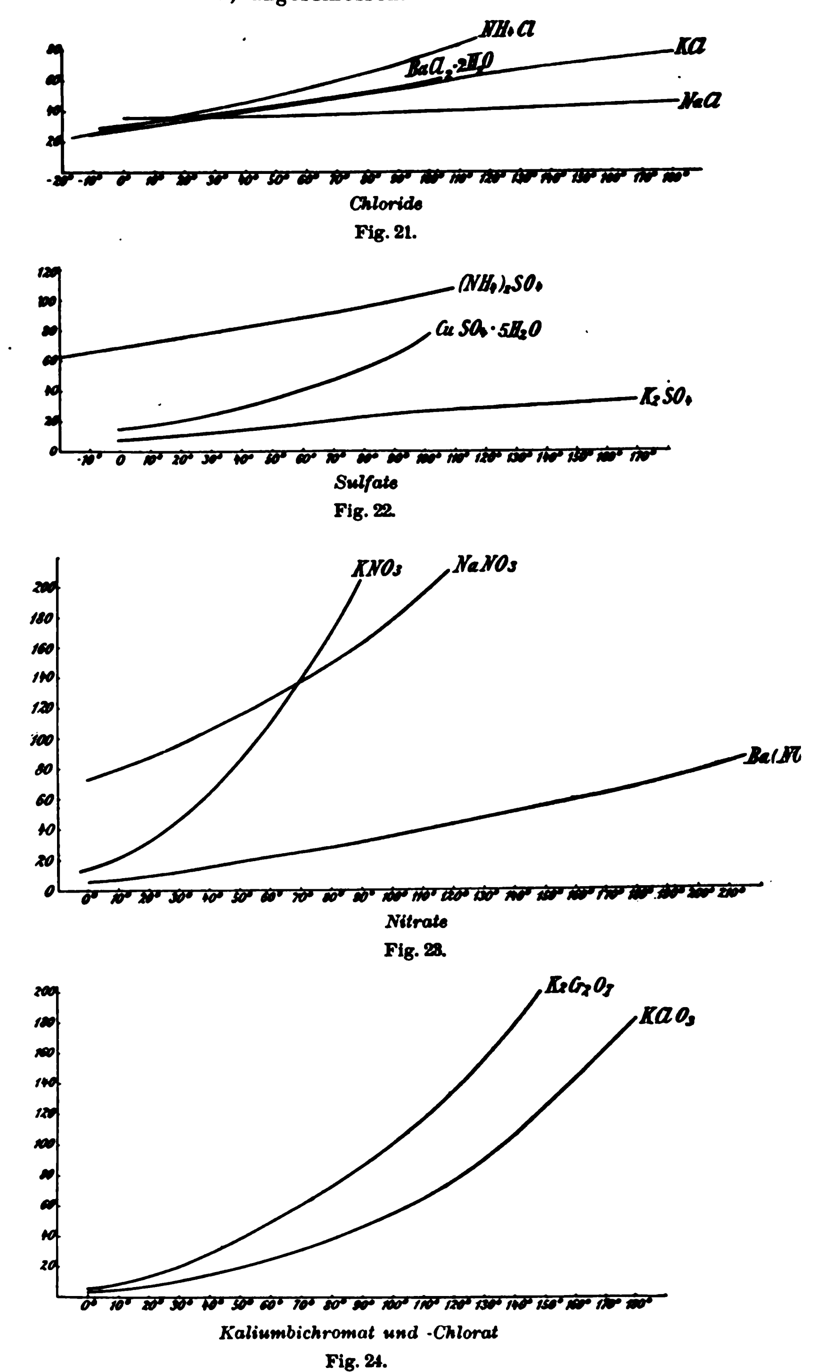


Fig. 21.

Fig. 22.

Fig. 23.

Fig. 24.

Bei den Nitraten und den Halogensalzen der Metalle tritt nach den
obachtungen von Étard und anderen fast ausnahmslos eine Zunahme der Lösl
keit mit steigender Temperatur auf.

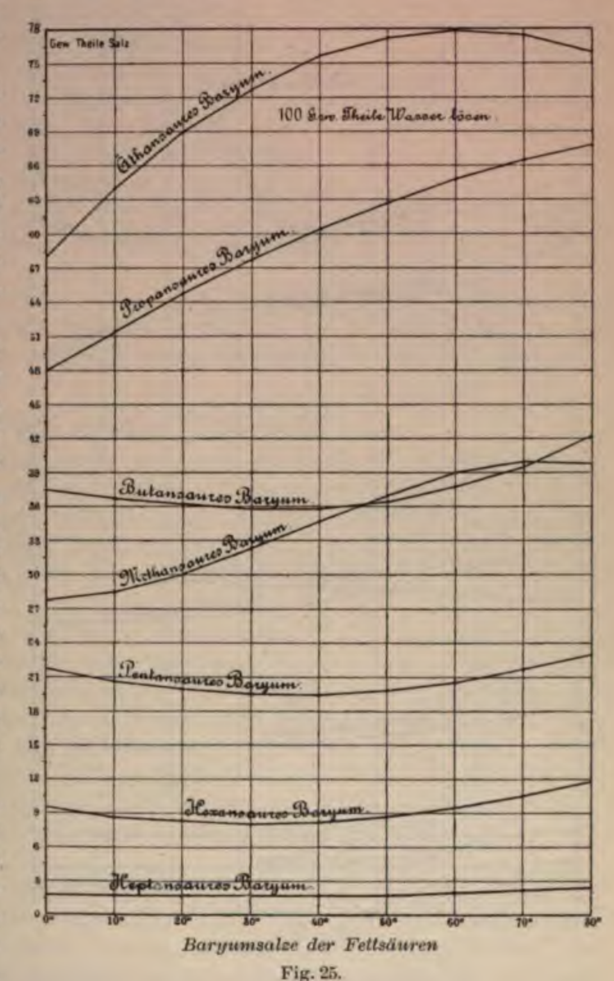
Bei den Sulfaten und Selenaten dagegen nimmt die Löslichkeit in der Regel steigender Temperatur ab.

Nicht selten beobachtet man vorher ein Maximum, so beim Gips $CaSO_4$ $_2O$ bei 40°, beim Lithiumsulfat $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ bei —5° und beim Calcium- nat $CaSeO_4 \cdot 2\,H_2O$ bei 20°. Die beiden Calciumsalze sind auch noch insofern erkenswert, als sie im Gegensatz zu fast allen anderen mit Kristallwasser undenen Stoffen einen auf- nd geringen Wert der Lös- keit zeigen.

Von den übrigen bei Sulfaten beobachteten hsten Werten der Lös- keit ist es teilweise sicher, weise wahrscheinlich, daß als Schnittpunkte der Kur- für verschiedene Hydrate usehen und daher keine xima sind.

Eine Abnahme der Lös- hkeit mit der Temperatur auch noch gefunden worden i den Sulfaten des Magne- ms $MgSO_4 \cdot H_2O$, Zinks $SO_4 \cdot H_2O$, Eisens $FeSO_4$ $_2O$, Cadmiums $CdSO_4$ $_2O$, Nickels $NiSO_4 \cdot 2\,H_2O$, ngans $MnSO_4 \cdot H_2O$ [1]), Cers $_2(SO_4)_3 \cdot 4\,H_2O$ [2]) und end- h des Natriums SO_4Na_2 von a 240° an, nachdem dessen slichkeit vorher über ein mperaturintervall von etwa 0° nahezu konstant ge- eben war.

Bei einigen der genann- Salze ist die Abnahme der lichkeit eine so rapide, daß bei höheren Tempera- n kaum mehr merkliche ngen des Salzes in der ung finden, so beim Eisen- at von 160° an, beim ngansulfat von 200° an und beim Cerosulfat schon von etwa 100° an.



Baryumsalze der Fettsäuren

Fig. 25.

Minima der Löslichkeitskurve sind in den Arbeiten über die Löslichkeit der fett- uren Salze der alkalischen Erden, die wir LIEBEN und seinen Schülern verdanken [3]), mehreren Fällen aufgefunden worden, so beim Baryum- und Calciumisocapronat d beim Calciumpropionat und -butyrat. (Vgl. die Kurven Fig. 25 und 26.)

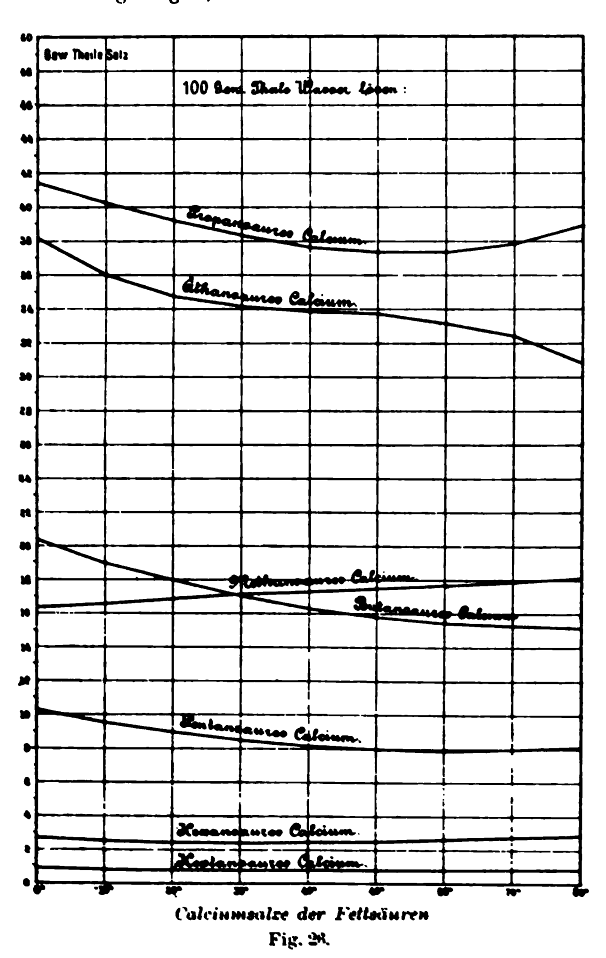
Rückläufige Löslichkeitskurven können nur bei Hydraten oder ähnlichen Ver- ndungen mit dem Lösungsmittel vorkommen. Bedingung ist eine große Löslich- eit des betreffenden Hydrates und das Ausbleiben einer neuen Phase, wie etwa es nächst niederen Hydrates oder des wasserfreien Salzes. Da bei den Metallen

[1]) ÉTARD, l. c.

[2]) J. KOPPEL, Zeitschr. f. anorg. Chem. **41**, 377 (1904).

[3]) Monatsh. f. Chem. **15**, 404 (1894).

mit geringerer Elektroaffinität, wie den Schwermetallen, die Neigung zur Hydratbildung größer zu sein pflegt als etwa bei den stark elektropositiven Alkalisalzen, so kann man diese Form der Kurve auch in erster Linie bei den Schwermetallen beobachten und zwar scheint es, als ob diese Form bei den Halogensalzen besonders häufig vorkäme. Doch gibt es auch einige Alkalisalze, welche diese Erscheinung zeigen, freilich nur solche von schwachen Säuren, die dann auch wieder eine größere Neigung zur Bildung von Hydraten haben.



Calciumsalze der Fettsäuren
Fig. 28.

Die Löslichkeitskurven einiger wichtiger Salze sind auf S. 64 bis 66 wiedergegeben. Dabei sind hier nur solche Salze berücksichtigt, welche im untersuchten Konzentrationsintervall nur in einer einzigen Form oder Hydratationsstufe vorkommen. Als Abszisse ist die Temperatur, als Ordinate die Konzentration in der Zählung nach Gay-Lussac, d. h. ausgedrückt durch die in 100 g Wasser gelöste Gewichtsmenge des wasserfreien Salzes. Andere Löslichkeitskurven, die sich infolge einer Änderung des Hydratationsgrades aus mehreren Kurven zusammensetzen, finden sich auf S. 97 bis 102.

Die große Verschiedenheit im Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit von Salzen findet eine wichtige praktische Anwendung bei der Darstellung des sogenannten „Konversionssalpeters". Wenn man nämlich den Natronsalpeter, der in der Natur in großen Mengen vorkommt, aber wegen seiner Hygroskipizität bei einer der wichtigsten Verwendungen des Kalisalpeters, nämlich bei der Herstellung des Schießpulvers diesen nicht zu ersetzen vermag, in der Wärme mit einer Lösung von Chlorkalium behandelt, so findet eine teilweise doppelte Umsetzung in Chlornatrium und Kaliumnitrat statt: das erstere Salz kristallisiert aus, der in der Hitze sehr leicht lösliche Kalisalpeter bleibt dagegen in Lösung. Durch Abkühlen kann man ihn dann fast vollständig aus der Lösung abscheiden, da seine Löslichkeit mit fallender Temperatur außerordentlich rasch abnimmt, während das Chlornatrium, dessen Löslichkeit von der Temperatur nur unmerklich beeinflußt wird, in Lösung bleibt.

2. Flüssigkeiten.

Die charakteristischen Eigentümlichkeiten bei der Löslichkeit von Flüssigkeiten liegt darin, daß dieselbe immer eine gegenseitige ist. Wenn man Äther in Wasser auflöst, so nimmt gleichzeitig auch der überschüssige Äther Wasser

auf. Es ist also dann auch die Konzentration des aufzulösenden Stoffes nicht mehr wie bei festen Stoffen als konstant zu betrachten. Daher haben wir für jede Temperatur zwei Löslichkeiten anzugeben, etwa, um bei dem angeführten Beispiel zu bleiben, die Löslichkeit von Äther in Wasser und diejenige von Wasser in Äther. Man bezeichnet die beiden zu der gleichen Temperatur gehörigen Sättigungskonzentrationen als konjugierte Konzentrationen.

Da sich hier die beiden Phasen im gleichen, nämlich im flüssigen Zustande befinden, ist eine Unterscheidung, welcher von den zwei Stoffen als gelöster und welcher als Lösungsmittel anzusprechen ist, nicht mehr zu treffen. Beide sind vollkommen gleichwertig und es bleibt einer ganz willkürlichen Festsetzung überlassen, durch welchen von beiden man die Konzentration ausdrückt. Wenn man, im vorausgehenden Beispiel von den beiden Schichten, die beim Zusammenbringen von Wasser und Äther entstehen, die untere als Lösung von Äther in Wasser und die obere als Lösung von Wasser in Äther bezeichnet, so soll damit nur gesagt sein, daß die erstere den Äther, die letztere das Wasser im Überschuß enthält.

Man könnte nun zunächst denken, daß man hier immer zwei getrennte Löslichkeitskurven zu betrachten hat, die voneinander unabhängig sind; es zeigt sich jedoch, daß diese beiden Kurven nichts anderes sind, als Äste einer einzigen Kurve.

a) Obere kritische Temperatur.

Man hat früher die Flüssigkeiten nach ihrem Verhalten bei der gegenseitigen Auflösung in zwei Klassen geteilt: die vollkommen mischbaren, wofür etwa das Paar Wasser und Alkohol als Beispiel dienen kann, und die nur teilweise ineinander löslichen, wie Wasser und Äther, welche beim Zusammenbringen von geeigneten Mengen zwei durch eine scharfe Grenzfläche geschiedene, in sich homogene Phasen bilden.

Nachdem schon früher von M. L. FRANKENHEIM[1]) und D. ABASCHEW[2]) die Vermutung ausgesprochen worden war, daß diese beiden Kategorien nicht als prinzipiell verschieden angesehen werden dürfen und daß es nur von der Temperatur abhängt, ob ein Flüssigkeitspaar in die eine oder in die andere Klasse einzureihen ist, haben DUCLAUX[3]) und WLADIMIR ALEXEJEW[4]) zuerst solche Fälle experimentell studiert, bei denen ein Flüssigkeitspaar je nach der Temperatur entweder zwei Phasen bilden oder vollkommen mischbar sein kann. Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiete sind von F. GUTHRIE[5]), SCHREINEMAKERS[6]) und V. ROTHMUND[7]) ausgeführt worden.

Es seien an der Hand der Kurve (Fig. 27) diese Verhältnisse bei dem Beispiel Phenol und Wasser näher betrachtet. Als Ordinaten sind die Gewichtsprozente Phenol in der gesättigten Lösung, als Abszissen die Temperaturen aufgetragen. Bringen wir etwa bei 20° Wasser mit flüssigem Phenol zusammen, so löst sich das Phenol im Wasser auf, bis eine Lösung entstanden ist, welche 8,4% Phenol enthält. Bringen wir noch mehr Phenol hinzu, so bildet sich darunter eine zweite flüssige Schicht von einem Phenolgehalt von 72,24%. Zu den gleichen Konzentrationen gelangt man natürlich, wenn man vom reinen Phenol ausgeht und diesem so lange Wasser zusetzt, bis sich eine zweite flüssige Phase abscheidet. Beide Lösungen sind dann als gesättigte anzusehen, ihre Konzentration hängt nicht ab von den relativen Mengen, in denen die beiden

[1]) Die Lehre von der Kohäsion, Breslau 1835, S. 199.
[2]) Bull. de la soc. imp. des nat. de Moscou **30**, 271 (1857).
[3]) Journ. de phys. (I) **5**, 13 (1876).
[4]) Wied. Ann. **28**, 305 (1886).
[5]) Phil. mag. (V) **18**, 29 und 499 (1884).
[6]) Zeitschr. f. phys. Chem. **23**, 417 (1897).
[7]) Zeitschr. f. phys. Chem. **26**, 433 (1898).

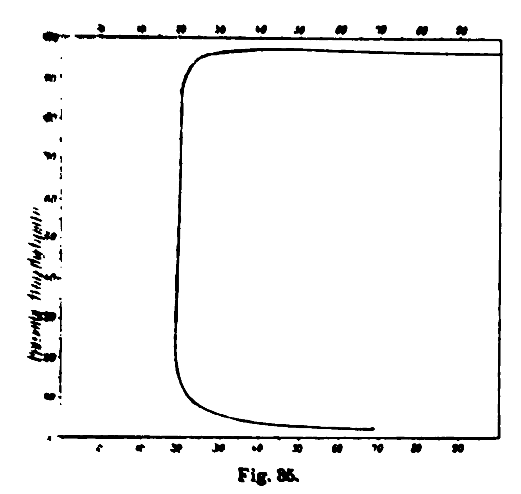


Fig. 35.

kennen kann, daß die beiden Lös sich trüben. Kühlt man dagege so werden die beiden konjug Löslichkeiten größer, und zw diese Zunahme in dem angef Beispiele eine außerordentlich r und bei 18,6° werden die b Flüssigkeiten vollkommen mis Die hier auftretenden Erschein sind genau die gleichen wie d eben für Phenol und Wasser bes benen, nur daß hier ein Sinke Temperatur die Effekte hervor die in dem anderen Falle durc Erhöhung derselben erzielt wur

Derartige Kurven sind auß noch beobachtet worden beim β din mit Wasser [1]) und beim Diäthylamin mit Wasser [2]), bei Schwefeldioxyd un kalium [3]), bei Kohlendioxyd mit Urethan, Nitrobenzol und anderen Nitro- Halogenderivaten der aromatischen Kohlenwasserstoffe und bei Chrysen und Ä vgl. die Tabelle IV auf S. 75).

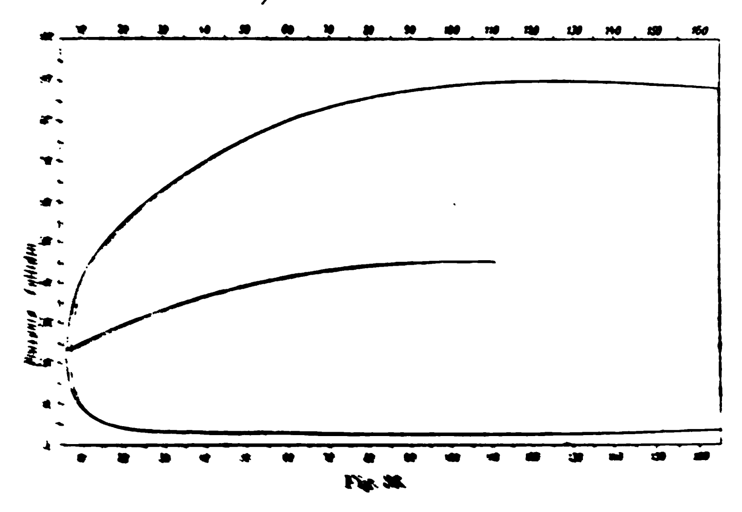


Fig. 36.

c) Andere Formen der Löslichkeitskurve.

Wenn man ein Flüssigkeitspaar mit einer unteren kritischen Lösungs dann noch erhitzt, so wird man zu erwarten haben, daß schließlich bei einer hohen Temperatur die beiden Phasen noch einmal identisch werde also eine obere kritische Temperatur erreicht wird; denn da alle Gas kommen miteinander mischbar sind, so wird dies spätestens dann eintreten der kritische Verdampfungspunkt, wie wir hier den Punkt, bei welcher

1) Rothmund, Zeitschr. f. phys. Chem. 26, 462 (1898).

2) [illegible] Phil. mag. V 18, 490 (1884); [illegible] Phil. mag. VI 10, 397 [illegible] Zeitschr. f. phys. Chem. [illegible] gibt dagegen an, daß er ke [illegible] wahrnehmen konnte, wenn das Flüssigkeitspaar Diäthylamin-Wasser bis üb [illegible]

3) [illegible] Zeitschr. f. phys. Chem. 42, 152 (1903). [illegible] seiner Verbindu [illegible] müssen.

4) [illegible] Chem. 34, [illegible] (1900).

keit und Dampf identisch werden, also den gewöhnlich kurzweg als kritisch bezeichneten Punkt zum Unterschied vom kritischen Lösungspunkt nennen wollen, erreicht ist. Es ist aber nicht unwahrscheinlich, daß eine derartige zweite kritische Lösungstemperatur in der Regel schon erheblich früher auftritt. Dafür

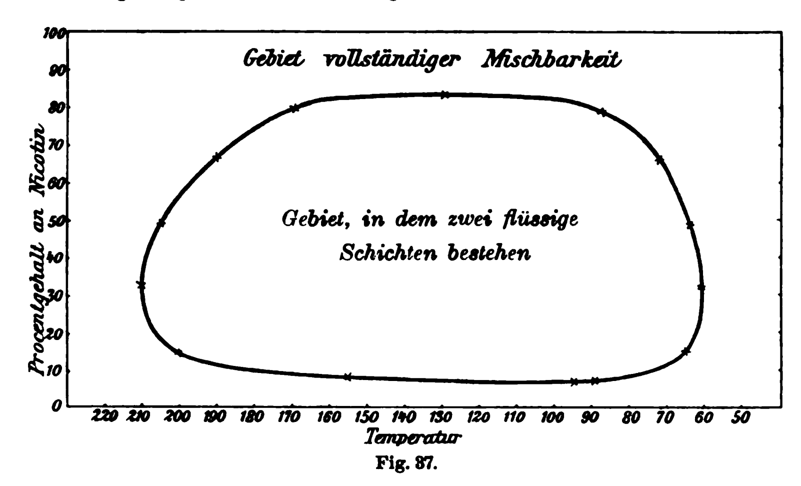
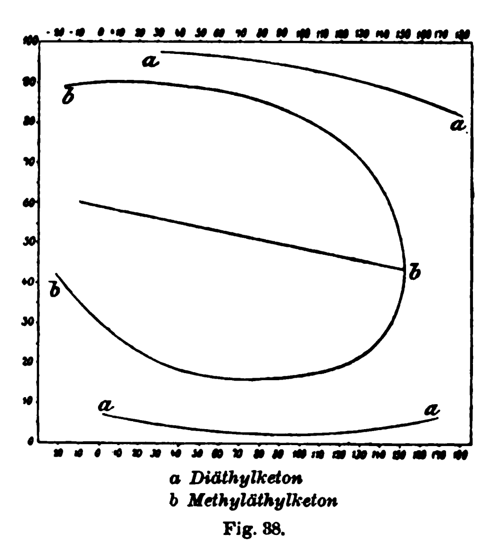


Fig. 37.

bieten zunächst die beim Triäthylamin und Collidin beobachteten Kurven Anhaltspunkte, die bei höherer Temperatur wenigstens in dem einen Aste ein Maximum bzw. Minimum erkennen lassen. In einem Falle ist aber auch sowohl die obere als die untere kritische Lösungstemperatur wirklich beobachtet worden, nämlich bei Nikotin und Wasser von C. S. HUDSON [1]), wo bei 60° die untere, bei 210° die obere kritische Temperatur aufgefunden worden ist (Fig. 37). Eine Trennung in zwei Schichten ist also nur zwischen diesen beiden Temperaturen möglich.



a Diäthylketon
b Methyläthylketon
Fig. 38.

Es liegt nun die Vermutung nahe, daß dieser Kurventypus, der einen geschlossenen Ring darstellt, überhaupt der normale ist und daß in den anderen Fällen nur Teilstücke dieser vollständigen Kurve zur Beobachtung gekommen sind. Dafür spricht zunächst die Tatsache, daß man bei vielen Flüssigkeitspaaren mit einer oberen kritischen Temperatur ein Minimum in dem unteren Aste oder ein Maximum in dem oberen oder zuweilen auch beides bei einer und derselben Kurve aufgefunden hat. Die in Fig. 38 und 39 dargestellten Kurven für Methyläthylketon und Wasser, Diäthylketon und Wasser, sekundären Butylalkohol [2]), Isobutylalkohol, Amylalkohol und Wasser sind Beispiele dafür. Freilich

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 47, 113 (1904).

[2]) Für das letztere Flüssigkeitspaar hatte ALEXEJEW bei tieferen Temperaturen eine andere Form der Kurve gefunden; nach seinen Beobachtungen sollte die Löslichkeit des Alkohols in Wasser vom kritischen Punkte an mit sinkender Temperatur zuerst abnehmen bis zu einem Minimum, dann zu einem Maximum ansteigen und hierauf wieder abnehmen. In analoger Weise sollte auch der andere Ast ein Maximum und ein Minimum zeigen, so daß schließlich die beiden Äste der Kurve auseinandergehen. Vom Verf. war schon früher vermutet worden, daß diese von allen

Endlich sei noch auf die sehr beachtenswerten Rechnungen von P. BOLDKE[1]) hingewiesen, durch die es gelungen ist, unter gewissen Voraussetzungen zwei konjugierte Löslichkeiten miteinander in Beziehung zu bringen.

d) Eigentümlichkeiten beim Eintreten des kritischen Verdampfungszustandes für eine der beiden Flüssigkeiten.

Bei unseren bisherigen Betrachtungen hatten wir nur die beiden flüssigen Phasen berücksichtigt, nicht aber die mit ihnen im Gleichgewichte stehende dampfförmige Phase. Dies ist auch in allen den Fällen, die im vorausgehenden angeführt sind, vollkommen unbedenklich. Denn der Dampfdruck ist überall nicht sehr erheblich und die kritische Verdampfungstemperatur für die beiden Flüssigkeiten noch weit entfernt[2]).

Es kann aber auch der Fall eintreten, daß, bevor die obere kritische Lösungstemperatur erreicht ist, die eine der beiden Flüssigkeiten in den kritischen Zustand der Verdampfung übergeht. Diese Verhältnisse sind von KUENEN und ROBSON[3]) dargelegt und an dem Beispiel Wasser und Äther experimentell untersucht worden.

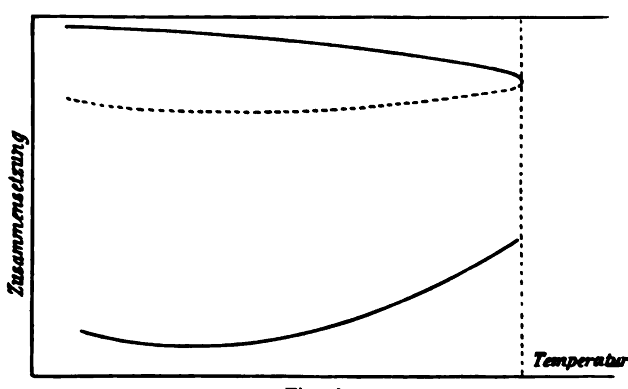


Fig. 40.

Wir wollen das gleiche Diagramm wie früher für die gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten verwenden, in dasselbe aber auch noch eine Kurve einzeichnen, welche die Zusammensetzung des Dampfes darstellt.

Es kann nun der Fall eintreten, daß diese Kurve mit einer der beiden Löslichkeitskurven einen kritischen Punkt hat, bevor die beiden Äste zusammengestoßen sind, bevor also die kritische Lösungstemperatur erreicht ist. Dies ist der Fall bei Wasser und Äther. Es wird also die gasförmige Schicht mit einer der beiden flüssigen identisch werden, bevor dieses für die beiden flüssigen Schichten eintritt. Die zweite Löslichkeitskurve findet dann in diesem Punkte ihr Ende.

Ich glaube jedoch nicht, daß man wie KUENEN anzunehmen scheint, diesen Fall als prinzipiell verschieden von den vorausgehenden betrachten darf, da man ja vom flüssigen zum gasförmigen Zustande einen stetigen Übergang hat. Zu dem gleichen Schluß ist J. TIMMERMANS[4]) durch Betrachtung der Verhältnisse bei ternären Gemischen gelangt.

Diese Erscheinungen sind im 4. Bande dieses Handbuches eingehender besprochen worden, weshalb hier nicht näher darauf eingegangen werden soll.

[1] Zeitschr. f. phys. Chem. **48**, 330 (1904).

[2] Deshalb ist auch die Behauptung von A. KUENEN (Band IV dieses Handbuchs, S. 14), daß die ohne Berücksichtigung der Dampfphase ausgeführten Untersuchungen über die gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten „fundamental unvollständig" sind, ungerechtfertigt. Ob der Druck dem Dreiphasendruck oder dem Atmosphärendruck oder einem anderen, den ersteren nicht allzu weit übersteigenden Druck gleich ist, kommt für die Löslichkeit praktisch gar nicht in Betracht. Mit dem gleichen Rechte könnte man z. B. alle Schmelzpunktsbestimmungen, die bei Atmosphärendruck statt bei dem Dreiphasendruck ausgeführt sind, für fundamental unvollständig erklären.

[3] Zeitschr. f. phys. Chem. **28**, 342 (1899).

[4] l. c.

e) Experimentelle Daten.

er folgenden Tabelle sind einige wichtige Daten über die Löslichkeit
gkeiten zusammengestellt, nämlich die Löslichkeit bei Zimmertemperatur
r naheliegenden und die kritischen Daten. In der ersten Spalte stehen
ıuchten Stoffe, dann folgt eine Angabe der Temperatur, auf welche sich
olgenden Zahlen beziehen; die in der nächsten Spalte angegebenen
ten für die beiden Schichten sind immer ausgedrückt in Gewichts-
des zuerst genannten Stoffes. Dann folgen die kritischen Lösungs-
ren, bei welchen ein vorgesetztes Ob oder Un angibt, ob es sich um
e oder eine untere kritische Temperatur handelt und endlich die Werte
entration im kritischen Lösungspunkt.

Tabelle IV.

Substanzen	Temperatur Grad	Löslichkeit Gewichtsprozente	kritische Temperatur Grad	kritische Konzentration Gewichtsprozent
l Wasser	20	6,48 98,78	—	—
ıol und Wasser	22	2,607 97,355	—	—
d Wasser	20	3,1 95,0	[Ob] 167,0	48,6
ıre und Wasser	—	—	[Ob] 115,5	35,2
.d Wasser	22	0,072 99,77	—	—
äurenitril und Wasser	20	11,0 91,5	[Ob] 55,4	51,0
l Wasser	20	3,208 99,95	—	—
ure und Wasser	20	vollkommen mischbar	[Ob] —2,3	40,0
äure und Wasser	20	22,97 53,97	[Ob] 24,3	36,3
lalkohol und Wasser	20	22,0 59,8	[Ob] 113,7	35,0
ӷlalkohol und Wasser	vollkommen mischbar bei allen zugänglichen Temperaturen			
kohol und Wasser	—	—	[Ob] 131,5	35,0
n und Wasser	22	0,617 99,90	—	—
2, 4, 6-Trimethyl-) und Wasser	20	3,42 54,92	[Un] 5,7	17,2
ınd Wasser	30	7,72 94,80	[Ob] 122,8	52,1
ylketon und Wasser	20	22,6 90,1	[Ob] 150,0	45,0
nd Wasser	—	—	[Un] 60,0 [Ob] 210,0	32,2 32,0
enol und Wasser	—	—	[Ob] 90,3	37,0
ıd Wasser	20	8,40 72,24	[Ob] 68,8	35,9
il und Wasser	40	10,56 91,98	[Ob] 113,5	48,8
re und Wasser	—	—	[Ob] 90,5	31,0

[illegible]	…eratur Grad	Löslichkeit Gewichtsprozente	kritische Temperatur Grad	kritische Konzentration Gewichtsprozente
[illegible]	22	0,218 99,242	—	—
[illegible]	20	14,24 72,00	[Un] 18,6	30,9
[illegible]	20	31,33 96,12	[Ob] 42,8	69,6
[illegible]	20	50,43 97,42	[Ob] 40,5	80,5
[illegible]	—	—	[Ob] 108,9	41,9
[illegible]	—	—	[Ob] 14,5	51,2
[illegible]	—	—	[Ob] 139,0	17,0
[illegible]	—	—	[Ob] 162,8	35,0
[illegible]		—	[Un] 207,0	—
[illegible]	—	—	[Ob] 19,2	50,0

[illegible] …erscheinungen im kritischen Punkte.

[illegible] Methoden zur Bestimmung der Löslichkeit von [illegible] sehr merkwürdige Erscheinung erwähnt worden, die [illegible] Temperatur auftritt, nämlich eine Opaleszenz der [illegible] …schen Punktes weiterbesteht. Diese Erscheinung, die [illegible] …nennen wollen, haben GUTHRIE [1]) und ALEXEJEW [2]) [illegible] …mir [3]) genauer beschrieben und schließlich von [illegible] …gegenstand einer eingehenden Untersuchung gemacht [illegible] …nur bei der kritischen Lösungstemperatur, sondern [illegible] …angspunkt vor, wie von P. VILLARD [5]), AVENARIUS [6]) [illegible] worden ist. Indes handelt es sich hier immer [illegible] …ungen, während genauere Untersuchungen nur beim [illegible] die Beobachtung auch viel bequemer ist, ausgeführt

[illegible] blau im auffallenden, braunrot im durchfallenden [illegible] unmittelbar in der Nähe der kritischen Temperatur [illegible] …ung von derselben langsam an Stärke ab, um schließ- [illegible] …wunden. Doch geschieht dies ganz allmählich: ein be- [illegible] sie nicht mehr bemerkbar ist, läßt sich nicht an- [illegible] bei Temperaturen, die 10 und mehr Grad von der [illegible] mit voller Deutlichkeit zu erkennen.

[illegible] Temperatur eine obere oder eine untere ist, scheint auf [illegible] …nung von keinem wesentlichen Einfluß zu sein. Dagegen [illegible] die von mir zuerst hervorgehobene und dann von FRIED- [illegible] daß sie nicht überhaupt bei der Ausscheidung einer [illegible] einer Flüssigkeit auftritt, sondern nur in der Nähe [illegible] …des. Je weiter sich Konzentration und Temperatur [illegible] entfernen, um so mehr verblaßt sie. FRIEDLÄNDER hat [illegible] in gewissen Fällen zu einer genaueren Bestimmung

[illegible] 26. 146 (1898).
[illegible] 38. 385 (1901).
[illegible] VII 10. 408 (1897).
[illegible] (1874).
[illegible] 15. 262 (1894).

ɜr kritischen Konzentration zu gelangen. Wie die Fig. 35 auf S. 70 zeigt, ist ɜi dem Flüssigkeitspaare Triäthylamin und Wasser die Löslichkeitskurve über n sehr großes Gebiet nahezu vertikal, und es ist daher nicht möglich, aus dem erlauf der Kurve den Wert der kritischen Konzentration mit einiger Genauigkeit ı bestimmen. Dagegen findet man, daß das Gebiet, in welchem die kritische 'paleszenz deutlich hervortritt, viel enger begrenzt ist und kann so durch Erıittlung derjenigen Konzentration, bei der diese am stärksten ist, auch die ritische Konzentration bestimmen, die auf diesem Wege bei 30% Triäthylamin efunden wurde[1]), während durch direkte Messung eine genaue Bestimmung nicht ıöglich ist; aus der Kurve allein würde sich ein bedeutend höherer Wert von twa 50% als wahrscheinlich ergeben.

Dies Verfahren kann namentlich bei ternären Gemischen Anwendung finden, ie J. TIMMERMANS[2]) gefunden hat. Setzt man z. B. einer Mischung von Wasser ıit Pyridin eine so kleine Menge von Kochsalz hinzu, daß eben noch keine 'rennung in zwei flüssige Schichten eintritt, so verrät doch das Auftreten einer eutlichen Trübung, daß man sich bereits sehr nahe an dem Punkte, wo die ıusscheidung beginnt, befindet. Auf diese Weise kann man sich aus dem Aufreten der Trübung sehr leicht annähernd über die Löslichkeitsverhältnisse orienieren, freilich nur in der kritischen Gegend.

In dem Gebiete der kritischen Trübung treten auch andere Besonderheiten ler Lösung auf, wie FRIEDLÄNDER gefunden hat. Vor allem interessant und vernutlich auch für die Auffassung der Erscheinung von Bedeutung ist die Tatsache, laß die Lösungen mit einer kritischen Trübung ein seifenartiges Schäumen eigen, das sofort verschwindet, sobald bei der kritischen Temperatur eine Trennung in zwei Phasen erfolgt. Eine weitere Eigentümlichkeit liegt in dem ıohen Wert des Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung in dem raglichen Gebiete.

Bei der Untersuchung der kritischen Trübung unter dem Ultramikroskop hat ich eine gleichmäßige Aufhellung des Gesichtsfeldes ergeben[3]), woraus der Schluß zu ziehen ist, daß, wenn man die Ursache der Erscheinung in der Abcheidung heterogener Tröpfchen sieht, man diese jedenfalls von einer Größenordnung kleiner als etwa $^1/_{10}$ Wellenlänge anzunehmen hat.

Wie das Auftreten der kritischen Trübung zu erklären ist, darüber kann man zurzeit nur sehr unbestimmte Vermutungen aufstellen. Zunächst ist zu berücksichtigen, daß man es mit einer sehr allgemeinen und ferner, daß man es mit einer vollkommen stabilen Erscheinung zu tun hat. FRIEDLÄNDER hat sich davon überzeugt, daß auch nach 48 Stunden der Trübungsgrad einer kritischen Lösung von Wasser und Isobuttersäure unverändert geblieben war, während z. B. eine Emulsion von Kolophonium sich ungemein rasch verändert.

Aus dem ganzen Verhalten dieser Erscheinung geht hervor, daß sie scharf u unterscheiden ist von der Abscheidung der Tröpfchen der zweiten flüssigen hase, welche die Trennung in zwei Schichten einleitet. Letztere ist von einer icken Trübung begleitet, welche die Flüssigkeit sofort undurchsichtig macht, und ınn nach kürzerer oder längerer Zeit zur Bildung einer scharfen Grenzfläche hrt; dagegen bleibt eine kritisch getrübte Lösung immer durchsichtig. Namentch aber spricht die erwähnte vollständige Stabilität des Phänomens gegen eine rartige Auffassung.

Auch vom theoretischen Standpunkte sind schwerwiegende Bedenken dagegen erheben. Wenn es sich nämlich um abgeschiedene Tröpfchen von gleicher

---

[1]) FRIEDLÄNDER gibt hierfür den Wert von 20% an. Nach einer unveröffentlichten, in inem Laboratorium gemachten Beobachtung von Herrn J. TIMMERMANS scheint dieser Wert och zu niedrig und der oben angegebene richtig zu sein.

[2]) l. c.

[3]) FUCHTBAUER, Zeitschr. f. phys. Chem. **48**, 552 (1904).

Art und gleichen Eigenschaften wie die makroskopisch sichtbaren Tropfen handelte, so könnten diese nicht als kleine Tröpfchen stabil bleiben, sondern sie müßten wachsen. Dieses Wachsen kleinerer Tropfen wird immer dann eintreten, wenn eine Vergrößerung der Grenzfläche ein Vorgang ist, der Arbeit leisten kann, oder was damit identisch ist, wenn die Oberflächenspannung einen positiven Wert hat. Das ist aber immer der Fall, wenn es sich um zwei nicht mischbare, also durch eine scharfe Grenzfläche voneinander geschiedene flüssige Phasen handelt. Im kritischen Punkt wird dann die Oberflächenspannung null und von da ab negativ. Schon vor längerer Zeit hat ja Lord KELVIN[1]) darauf hingewiesen, daß bei vollkommener Mischbarkeit zweier Flüssigkeiten die Tendenz zur Verkleinerung der Oberfläche besteht, daß man also hier der Oberflächenspannung einen negativen Wert zuschreiben muß.

Nachdem OSTWALD[2]) hervorgehoben hatte, daß die Erklärung des Phänomens auf eine Eigentümlichkeit der Oberflächenspannung zurückzuführen sei, ist diese Anschauung im Anschluß an einen von VAN'T HOFF herrührenden Gedanken von F. G. DONNAN[3]) eingehender entwickelt worden. Er nimmt an, daß die Oberflächenspannung im Gebiete der sogenannten molekularen Dimensionen nicht mehr den geichen Wert hat wie bei größeren Tropfen und daß in diesem Gebiete ihr Wert nicht mehr unabhängig von der Größe der Oberfläche ist. Es kann dann der Fall eintreten, daß sie für die kleinen Tröpfchen noch positive Werte hat, während sie für größere Tropfen bei der gleichen Temperatur schon negativ geworden ist, und so könnten auch oberhalb der kritischen Temperatur diese noch weniger als ultramikroskopischen Teilchen im stabilen Zustande neben der Lösung existieren. Je höher die Temperatur steigt, um so kleiner werden dann die Dimensionen der Teilchen, und so erklärt sich das langsame Verschwinden der Trübung bei Erhöhung der Temperatur. Es würde also die Eigentümlichkeit dieser kritischen Trübung in ihrer riesigen Oberflächenentwicklung liegen und die kritisch getrübten Lösungen würden somit als den kolloidalen Lösungen außerordentlich nahestehend anzusehen sein. Man hätte demnach in ihnen heterogene Gebilde zu sehen, deren Eigentümlichkeit darin besteht, daß die Dimensionen der einen Phase nicht über einen gewissen Wert hinauswachsen können. Dafür spricht namentlich auch das Verhalten des Dampfdrucks in seiner Abhängigkeit von der Konzentration: derselbe ist nämlich ganz wie bei makroskopisch heterogenen Gebieten über ein größeres Gebiet der Konzentration von dieser unabhängig[4]).

3. Gase.

Auch hier lassen sich, wie bei den festen Stoffen einfache Verhältnisse nur für verdünnte Lösungen erwarten.

Wir betrachten zuerst den Fall, daß nur der in verhältnismäßig großer Menge vorhandene Bestandteil, das „Lösungsmittel", merklich flüchtig ist[5]). Dann

---

[1]) Proc. Roy. soc. Edinb. 7, 63 1870.

[2]) Lehrb. d. allg. Chem. II, 2, 684. 2. Aufl.

[3]) Chem. News 90, 139 1904.

[4]) Konowalow, Drudes Ann. 10, 360 1903. Der in dieser Abhandlung versuchten Erklärung der Trübung durch Staubteilchen vermag ich mich nicht anzuschließen. Vgl. auch Brandt, Drud. Ann. 11, 218 1903.

[5]) Nach der sonst in dieser Schrift eingehaltenen Bezeichnungsweise müßten wir den flüchtigen Stoff, da er als isolierte Phase neben der Lösung vorliegt, als den gelösten und den anderen als das Lösungsmittel bezeichnen. Da es jedoch der herkömmlichen Bezeichnung zu sehr widersprechen würde, wenn man z. B. bei einer Salzlösung das Wasser als gelösten Stoff und das Salz als Lösungsmittel ansprechen wollte und außerdem sich die Unterscheidung, wenn beide Stoffe flüchtig sind, nicht konsequent durchführen ließe, so sind die Ausdrücke Lösungsmittel und gelöster Stoff im folgenden vollkommen vermieden, und die beiden Stoffe durch die nicht [illegible] Namen flüchtiger und unflüchtiger Stoff unterschieden worden.

t die Löslichkeit umgekehrt proportional dem Dampfdruck desselben. Denn enn man wie früher bei Gasen die Löslichkeit definiert als das Verhältnis der ı Konzentration in der Lösung zu der Konzentration im Gasraum, so hat man, a die erstere praktisch als unveränderlich anzusehen ist, nur die Veränderung ı berücksichtigen, welche die im dampfförmigen Zustande vorliegende Menge es flüchtigen Stoffes erfährt. Diese ist aber dem Dampfdruck proportional.

Für diesen Fall ist die Veränderung mit der Temperatur bei verdünnten ösungen durch ein sehr einfaches Gesetz, das von BABO[1] herrührt, gegeben. s ist nämlich dann die „relative Dampfdruckverminderung" von der 'emperatur unabhängig. Unter der relativen Dampfdruckverminderung verteht man das Verhältnis der Differenz zwischen dem Dampfdruck des flüchtigen toffes im reinen Zustande p_0 und demjenigen der Lösung p zu dem Werte des)ampfdruckes des ersteren, also den Ausdruck

$$\frac{p_0 - p}{p_0} .$$

Der Wert der Konstanten ist dann gegeben durch das RAOULTsche Gesetz

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{N} ,$$

rorin n bzw. N die Anzahl Mol des nicht flüchtigen bzw. des flüchtigen Stoffes ›edeuten.

Man sieht, daß der Dampfdruck der Lösung in dem gleichen Grade mit ler Temperatur zunimmt wie der Dampfdruck des reinen flüchtigen Stoffes. Es ımmt demnach die Löslichkeit mit der Temperatur rasch ab.

Bei konzentrierteren Lösungen, und wenn beide Stoffe flüchtig sind, verliert liese einfache Beziehung ihre Gültigkeit. Allgemeine Gesetze lassen sich dann ür die Veränderung mit der Temperatur nicht angeben. Auf eine Besprechung ler zahlreichen experimentellen Ergebnisse auf diesem Gebiete soll hier nicht ıäher eingegangen werden, da diese Erscheinungen in der Regel nicht zu den öslichkeitserscheinungen im engeren Sinne gerechnet werden[2].

Man hat lange Zeit geglaubt, daß die Löslichkeit von Gasen im engeren inne, also für den Fall, daß der in geringer Konzentration in der Lösung bendliche Stoff allein merklich flüchtig ist, unter allen Umständen mit steigender 'emperatur abnimmt. Es ist dann von CH. BOHR[3] zuerst beim Wasserstoff ein all gefunden worden, in welchem die Löslichkeit bei höherer Temperatur wieder öẞer wird. Dieser Umkehrpunkt liegt bei 60°. Das gleiche hat L. W. WINKLER[4] :funden und auf theoretischem Wege aus dem Zusammenhange der Gasabsorption it der inneren Reibung und der Dichte abgeleitet. Auch die Löslichkeit des eliums in Wasser hat nach T. ESTREICHER[5] ein Minimum bei 25°.

In neuerer Zeit ist von G. JUST[6] gefunden worden, daß eine Zunahme der ›slichkeit mit steigender Temperatur auch bei Gasen gar nichts Seltenes ist. asserstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd zeigen dieses Verhalten zwischen 20° d 25°, wenn sie in den folgenden Flüssigkeiten gelöst werden: Schwefelhlenstoff, Nitrobenzol, Benzol, Eisessig, Xylol, Amylalkohol, Toluol, Chloroform,

---

[1]) Jahresbericht 1848/49, S. 93.

[2]) Man vgl. darüber für die Theorie: PLANCK, Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 411 (1888); RNST, ebenda **8**, 128 (1891); MARGULES, Sitzungsber. der kaiserl. Akad. in Wien, S. 104, zember **1895**. Unter den experimentellen Arbeiten seien folgende angeführt: ROSCOE und TMAR, Lieb. Ann. **116**, 203 (1860); KONOWALOW, Wied. Ann. **14**, 34 (1881); LEHFELDT, il. mag. (5) **46**, 42 (1898).

[3]) Wied. Ann. **62**, 644 (1897).

[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. **9**, 171 (1892).

[5]) Zeitschr. f. phys. Chem. **31**, 176 (1899).

[6]) Zeitschr. f. phys. Chem. **37**, 342 (1901).

Methylalkohol, Äthylalkohol (99,8 %), Aceton, Amylacetat, Äthylacetat, Isobutylacetat. In Anilin hat die Löslichkeit von Stickstoff und Kohlenoxyd ebenfalls einen positiven, diejenige von Wasserstoff aber einen negativen Temperaturkoeffizienten. Dagegen wurde für die Löslichkeit von Kohlendioxyd in allen untersuchten Lösungsmitteln eine mit der Temperatur abnehmende Löslichkeit gefunden.

Der weitaus häufigste Fall, wenigstens in wässeriger Lösung, ist jedenfalls eine mit der Temperatur abnehmende Löslichkeit.

BUNSEN[1]), E. WIEDEMANN[2]) und NACCARI und PAGLIANI[3]) haben die Abnahme der Löslichkeit von Gasen in Wasser mit der Temperatur durch Interpolationsformeln dargestellt, die jedoch wohl nur für ein kleines Gebiet Geltung haben.

Von BOHR[4]) ist folgendes Gesetz für die Abnahme der Löslichkeit mit der Temperatur aufgestellt und wenigstens innerhalb eines Temperaturintervalls von 40° für eine große Anzahl von Gasen in Wasser und Alkohol als gültig gefunden worden.

$$\alpha (T - n) = K \quad ,$$

worin α der Absorptionskoeffizient, n und K Konstante sind. n scheint mit dem Molekulargewicht des Gases in Beziehung zu stehen.

Eine theoretische Begründung dieser Formel ist bisher nicht gegeben worden. Es ist auch wahrscheinlich, daß sie nur als eine empirische anzusehen ist.

Versucht man vom Standpunkte der Theorie eine Gleichung für die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur zu bilden, so muß natürlich als Grundlage die Gleichung von VAN'T HOFF, die für diesen Fall schon im Jahre 1858 von G. KIRCHHOFF abgeleitet wurde, dienen. Man kommt also auch hier wieder zu derselben Gleichung wie bei festen Stoffen, nur mit dem Unterschiede, daß bei den Gasen, wenn sie im Wasser gelöst werden, ein negativer Wert der Lösungswärme als der gewöhnliche Fall anzusehen ist.

Die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Werte der Lösungswärme ist jedoch nach NACCARI und PAGLIANI hier nicht sehr befriedigend; vermutlich ist die Genauigkeit, mit der man bisher die Löslichkeit von Gasen bestimmt hat, nicht ausreichend.

[1]) Gasom. Methoden.
[2]) Wied. Ann. **17**, 349 (1882).
[3]) N. Cim. (3) **7**, 71 (1880).
[4]) Wied. Ann. **62**, 644 (1897).

Kapitel VI.

Einfluß des Druckes auf die Löslichkeit.

1. Feste Stoffe.

Die nicht sehr zahlreichen Beobachtungen, welche über den Einfluß des ckes auf die Löslichkeit vorliegen, bestätigen, daß dieser Einfluß ein sehr nger ist, was ja auch von vornherein erwartet werden kann, da das Volumen die sonstigen Eigenschaften bei festen und flüssigen Stoffen sich mit dem ıcke nur wenig ändern. Auch auf den Vorgang des Schmelzens haben ja erst ht erhebliche Drucke einen merklichen Einfluß.

Aus der Thermodynamik läßt sich die hierfür geltende Formel ableiten.

Wir denken uns einen Überschuß des festen Bodenkörpers neben der sung; auf dieses System soll von außen der Druck π ausgeübt werden. Es Gleichgewicht bestehen, also die Konzentration c der Lösung gleich dem rte der Löslichkeit bei diesem Drucke sein. Nun werde die Temperatur T dT geändert; die Veränderung der Löslichkeit, welche durch diese Temperaturverschiebung hervorgerufen würde, soll aber durch eine gleichzeitige Drucklerung kompensiert werden, so daß die Konzentration der Lösung konstant bleibt. f diesen Vorgang können wir nun die Clausius-Clapeyronsche Gleichung annden, die ja jedes heterogene Gleichgewicht umfaßt. Wir haben dann auf r rechten Seite derselben als aufgenommene Wärme die Lösungswärme, und ar die letzte Lösungswärme Q einzuführen und in den Nenner die mit dem ıflösungsvorgang verbundene Volumenänderung ΔV. Es ergibt sich also

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\right)_c = \frac{Q}{T \Delta V} \quad .$$

Andererseits folgt aus den Sätzen über partielle Differentiation

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\right)_c \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial c}\right)_\pi \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial \pi}\right)_T = -1$$

ler

$$\left(\frac{\partial c}{\partial \pi}\right)_T = -\frac{\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_\pi}{\left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\right)_c} \quad .$$

Früher hatten wir die Gleichung [Kapitel V, S. 50] für die Änderung der öslichkeit mit der Temperatur, die sich natürlich auf konstanten Druck bezieht, ›geleitet und dafür gefunden

$$\frac{d \ln c}{d T} = -\frac{Q}{R T^2 (1-c) \left(\frac{\partial \ln p}{\partial c}\right)_T} \quad .$$

Setzen wir diesen Wert und den Wert für $\left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\right)_c$ aus Gleichung (1) in (2) ein, so folgt

$$\left(\frac{\partial c}{\partial \pi}\right)_T = -\frac{c\,\Delta V}{RT(1-c)\left(\frac{\partial \ln p}{\partial c}\right)_T}$$

oder

$$(3)\qquad \left(\frac{\partial \ln c}{\partial \pi}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT(1-c)\left(\frac{\partial \ln p}{\partial c}\right)_T}\ .$$

Diese Gleichung gilt ganz allgemein. Besser verwendbar wird sie, wenn man die spezielle Voraussetzung einführt, daß es sich um verdünnte Lösungen handelt; dann ist nach dem RAOULTschen Gesetz (vgl. S. 51), wenn keine Dissoziation stattfindet,

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial c}\right)_T = -\frac{1}{1-c}\ ,$$

also wird

$$(4)\qquad \left(\frac{\partial \ln c}{\partial \pi}\right)_T = \frac{\Delta V}{RT}\ .$$

Für Elektrolyte ist in der Gleichung des RAOULTschen Gesetzes die rechte Seite mit dem VAN'T HOFFschen Faktor i zu multiplizieren, wodurch sich für (4) ergibt

$$\left(\frac{\partial \ln c}{\partial \pi}\right)_T = \frac{\Delta V}{iRT}\ .$$

Diese Gleichungen sind, wenn auch in etwas anderer Form, zuerst von CATO M. GULDBERG[1]) abgeleitet worden; dann später unabhängig davon und auf anderen Wegen von F. BRAUN[2]) und J. J. THOMSON[3]). Auch als Spezialfall der allgemeinen Gleichung für Druckeinflüsse, die von M. PLANCK[4]) herrührt, läßt sie sich auffassen.

Wir betrachten zunächst die qualitative Seite, und zwar ausgehend von der allgemein gültigen Gleichung (3). Sie zeigt, da $\frac{\partial \ln p}{\partial c}$ nach den Überlegungen auf S. 54 stets als negativ angenommen werden muß, daß $\left(\frac{d \ln c}{d \pi}\right)_T$ das gleiche Vorzeichen hat wie ΔV.

Wenn also bei der Auflösung eines Stoffes in seiner gesättigten Lösung das Volumen zunimmt, so nimmt die Löslichkeit mit Erhöhung des Druckes zu, im anderen Falle ab.

Wir haben hier einen speziellen Fall des Prinzips der kleinsten Wirkung, oder, wie es auch, wenngleich nicht sehr treffend, genannt wird, des Prinzips des kleinsten Zwanges, welches sich in folgenden Worten aussprechen läßt: Wenn man den Zustand des Systems durch irgend eine äußere Einwirkung verändert, so verschiebt sich dadurch das Gleichgewicht in der Richtung, daß dieser Einwirkung entgegengearbeitet wird[5]). Die äußere Einwirkung besteht hier in einer

---

[1]) Forhandlinger i Videnskabs-Selskabet, Christiania 1870, S. 35; OSTWALDS Klassiker, **139**, 62.

[2]) Wied. Ann. **30**, 250 (1887); Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 259 (1887).

[3]) Applications of dynamics to physics and chemistry, London, MACMILLAN & Co., 1888, S. 247. Deutsche Übersetzung, S. 291.

[4]) Thermodynamik, 2. Aufl., Leipzig 1905, Gleichung 220, S. 226.

[5]) HELMHOLTZ, Ges. Abhandlungen III, 203 (1886); F. BRAUN, Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 269 (1887); Wied. Ann. **33**, 337 (1888); J. J. THOMSON, Applications of dynamics to physics and chemistry, S. 162; LE CHATELIER, Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques, Paris 1888, S. 48.

Druckerhöhung, und das System gibt dieser nach, indem es sein Volumen verkleinert. In dieser Form nimmt sich der Satz fast wie eine selbstverständliche Trivialität aus, doch wäre eine derartige Auffassung nicht zutreffend. Eine andere Anwendung des Satzes auf die Verschiebung des Gleichgewichtes mit der Temperatur hatten wir früher kennen gelernt und dort die für diesen Fall sich ergebende Form desselben nach van't Hoff als den Satz des beweglichen Gleichgewichtes bezeichnet.

Experimentell wurde der Einfluß des Druckes auf die Löslichkeit zuerst von Sorby[1]) genauer untersucht und dabei die in der folgenden Tabelle wiedergegebenen Resultate gefunden, aus denen man auch eine Vorstellung über die Größenordnung dieser Einwirkung gewinnen kann. Wir finden in dieser Abhandlung auch schon den Zusammenhang der Richtung dieser Einwirkung mit dem Vorzeichen der Volumenänderung bei dem Lösungsvorgange mit voller Klarheit ausgesprochen, lange bevor das Prinzip der kleinsten Wirkung in seiner Allgemeinheit aufgestellt worden war.

In der Tabelle steht in der ersten Spalte der Name des Salzes, in der zweiten unter ΔV die Vermehrung des Volumens, die bei der Ausscheidung des Salzes aus seiner gesättigten Lösung stattfindet, wenn das Volumen des festen Salzes $= 100$ setzt, in der dritten unter π der ausgeübte Druck in Atmosphären, in der vierten unter $\frac{\Delta c}{c}$ die prozentische Erhöhung der Löslichkeit und in der fünften unter $100\frac{\Delta c}{c\pi}$ die prozentische Vermehrung der Löslichkeit, welche durch eine Druckerhöhung um 100 Atmosphären hervorgebracht wird.

Tabelle V.

	ΔV	π	$\frac{\Delta c}{c}$	$100\frac{\Delta c}{c\pi}$
Chlornatrium	13,57	97	0,407	0,419
Kupfersulfat	4,83	60	1,910	3,183
Ferricyankalium	2,51	86	0,288	0,335
Kaliumsulfat	31,32	63	1,840	2,914
Ferrocyankalium	8,90	66	1,640	2,485
Chlorammonium	−15,78	164	−1,045	−0,638

Man sieht aus der Tabelle, daß in den meisten Fällen die Löslichkeit durch eine Erhöhung des Druckes vermehrt wird, nur das Chlorammonium, welches sich in Wasser unter Kontraktion auflöst, bildet, wie es die Theorie verlangt, eine Ausnahme. Von Guldberg sind diese Beobachtungsresultate mit den nach den obigen Formeln berechneten Werten verglichen worden, doch ist die quantitative Übereinstimmung keine sehr befriedigende, woraus man auf eine nicht sehr große Genauigkeit dieser mit erheblichen Schwierigkeiten verbundenen Messungen schließen muß.

F. Braun[2]) hat bei seinen Versuchen größere Sorgfalt auf Konstanthalten der Temperatur verwendet und mit erheblich höheren Drucken, bis über 900 Atmosphären, gearbeitet. Da jedoch die Werte der letzteren nicht gemessen wurden, konnten die Forderungen der Theorie nur nach der qualitativen Seite bestätigt werden; er fand so wieder die Verminderung der Löslichkeit durch Druck beim Chlorammonium, während in den anderen Fällen eine Erhöhung eintritt.

Endlich ist eine sehr sorgfältige Untersuchung von Ed. von Stackelberg[3]) zu erwähnen, bei welcher die Löslichkeit von Alaun, Chlornatrium und Chlorammonium bis zu Drucken von 500 Atmosphären gemessen wurde. Sie ist die

[1]) Phil. mag. IV. series. Vol. **27**, 145 (1864).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 259 (1887).
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **20**, 337 (1896).

einzige bisher mit genügender Genauigkeit durchgeführte Untersuchung, um einen Vergleich zwischen den Erfordernissen der Theorie und den Ergebnissen des Experiments auch in quantitativer Beziehung zu ermöglichen. Doch ist die Übereinstimmung nicht sehr befriedigend, die beobachteten Konzentrationsänderungen bleiben erheblich hinter den berechneten zurück.

2. Flüssigkeiten.

Die theoretische Grundlage für diesen Fall ist durch dieselbe Gleichung gegeben wie für feste Stoffe. Doch sind die vorkommenden Daten bei Flüssigkeiten, vor allem die Volumenänderung bei der Auflösung, hier fast vollständig unbekannt, weshalb von einer theoretischen Behandlung zurzeit kaum viel erwartet werden kann. VAN DER WAALS [1]) hat aus seiner Molekulartheorie den Satz abgeleitet, daß alle Flüssigkeiten vollkommen miteinander mischbar werden, wenn der Druck hoch genug steigt. Eine Berechnung dieses Einflusses auf Grund seiner Formeln ist jedoch nicht ausführbar; auch ist in den Voraussetzungen viel Hypothetisches enthalten. Nur das eine kann man mit Sicherheit voraussagen, daß auch hier der Druckeinfluß kein großer sein wird und erst recht erhebliche Drucke die Löslichkeit merklich verändern.

Auch das experimentelle Material auf diesem Gebiete ist sehr wenig ausgedehnt. ALEXEJEW [2]) ist zu dem Schlusse gekommen, daß der Druck keinen merklichen Einfluß hat. Doch handelte es sich hier um relativ niedrige Drucke. KOWALSKY [3]) fand, daß ein Gemisch von Isobutylalkohol, Äthylalkohol und Wasser unter Atmosphärendruck bei 22,4°, dagegen bei einem Drucke von 600 bis 900 Atmosphären schon bei 19,5° homogen wird. Dagegen gelang es nicht, durch einen Druck von 1000 Atmosphären bei 15° ein Gemisch aus Isobutylalkohol und Wasser homogen zu machen, welches bei 18° schon keine Trennung in zwei Schichten mehr zeigt. — KLOBBIE [4]) fand einen merklichen Einfluß eines Druckes von 100 Atmosphären auf die Löslichkeit von Äther in Wasser, ohne jedoch Messungen hierüber auszuführen.

Einen sehr bedeutenden Einfluß des Druckes auf die Löslichkeit haben KUENEN und ROBSON [5]) gefunden. Sie untersuchten Lösungen von Äthan in verschiedenen Alkoholen. Doch sind alle diese Versuche so nahe an der kritischen Verdampfungstemperatur ausgeführt worden, daß sie mit den vorausgehenden, bei denen es sich um eigentliche Flüssigkeiten, d. h. solche, die weit von dem kritischen Verdampfungspunkte entfernt sind, handelte, nicht vergleichbar sind.

3. Gase.

a) Das Gesetz von HENRY.

Im Gegensatz zu dem Verhalten der Flüssigkeiten und festen Stoffe ist die Änderung der Löslichkeit durch den Druck bei Gasen sehr bedeutend. Es besteht dafür ein sehr einfaches Gesetz, welches schon im Jahre 1803 von W. HENRY in Manchester aufgefunden wurde und nach ihm benannt wird. Später ist es dann namentlich durch R. BUNSEN geprüft und als in weitem Umfange gültig befunden worden; in neuerer Zeit hat J. W. DOVER seine Gültigkeit für Ammoniak und Amine geprüft [6]).

---

[1]) Kontinuität, übersetzt von ROTH. Leipzig 1881, S. 146.
[2]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. (1) 13, 558 (1882); Chem. Centralblatt (3) 13, 828 (1882).
[3]) Compt. rend. 119, 512 (1894).
[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. 24, 617 (1897).
[5]) Zeitschr. f. phys. Chem. 28, 342 (1898).
[6]) Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 481 (1890).

Das Gesetz von HENRY sagt aus, daß die von einer Flüssigkeit aufgenommene Menge eines Gases unter sonst gleichen Bedingungen dem Drucke, unter dem das Gas steht, proportional ist.

Für die Theorie der Lösungen ist es dann von VAN'T HOFF[1]) verwertet worden, indem er zeigte, daß sich unter seiner Voraussetzung die Gültigkeit der Gasgesetze für Lösungen nachweisen läßt. Heute erscheint es zweckmäßiger, die letzteren als allgemeine Grundlage an die Spitze zu stellen und daraus das HENRYsche Gesetz abzuleiten.

Wir denken uns einen umkehrbaren isothermen Kreisprozeß mit einem Mol des Gases bei zwei verschiedenen Drucken p_1 und p_2 ausgeführt. Die zu diesem Drucke gehörigen Volumina seien v_1 und v_2, die osmotischen Drucke der mit dem Gase gesättigten Lösung seien P_1 bzw. P_2 und die Volumina, in welchen ein Mol des Gases in der Lösung enthalten ist, V_1 bzw. V_2.

Es sei gegeben ein Mol des Gases und so viel Lösungsmittel, als zur Auflösung desselben erforderlich ist. Wir lassen das Gas sich auf umkehrbarem Wege auflösen, indem wir auf dasselbe einen Druck ausüben, der seinem Drucke gleich ist, während gleichzeitig in der Lösung ein Stempel arbeitet, welcher dem osmotischen Drucke des gelösten Gases eben das Gleichgewicht hält.

Dann ist, wenn wir die vom System geleistete Arbeit als positiv, die von ihm aufgenommene als negativ rechnen, die hier gewonnene Arbeit

$$A_1 = -p_1 v_1 + P_1 V_1 \quad .$$

Es werde dann der gelöste Stoff so lange verdünnt und zwar wieder in umkehrbarer Weise mit Hilfe eines halbdurchlässigen Stempels, bis der osmotische Druck $= P_2$ geworden ist.

Die dabei geleistete Arbeit ist

$$A_2 = \int_{V_1}^{V_2} P\,dV = -\int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{P}\,dP = RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad .$$

Dann lassen wir das Gas wieder aus der Lösung austreten; da diese jetzt verdünnter ist als vorher, so wird es dabei, wenn der Vorgang umkehrbar sein soll, unter einem anderen Drucke p_2 stehen.

Dabei wird die Arbeit

$$A_3 = +p_2 v_2 - P_2 V_2$$

geleistet. Endlich soll dann das Gas wieder auf seinen ursprünglichen Druck p_1 zurückgebracht werden, wozu die Arbeit

$$A_4 = \int_{v_2}^{v_1} p\,dv = -\int_{p_2}^{p_1} \frac{RT}{p}\,dp = RT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

erforderlich ist.

Da der ausgeführte Kreisprozeß isotherm und umkehrbar ist, so ist nach dem zweiten Hauptsatze der Thermodynamik die im ganzen geleistete Arbeit null, also

$$A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = 0 \quad .$$

Aus dem BOYLEschen Gesetz für Gase und Lösungen folgt, daß

$$p_1 v_1 = p_2 v_2 \; ; \qquad P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad .$$

Es ist daher

$$A_1 + A_3 = 0$$

[1]) OSTWALDs Klassiker 110, 31.

und folglich auch

$$A_2 + A_4 = 0 \quad ,$$

$$RT \ln \frac{P_1}{P_2} + RT \ln \frac{p_2}{p_1} = 0$$

oder

(5)
$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{p_1}{p_2} \quad .$$

Da der osmotische Druck der Konzentration C proportional ist, so können wir dafür auch schreiben:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{p_1}{p_2}$$

oder

(6)
$$C = kp \quad .$$

Wir kommen so zu dem Ergebnis, daß die Löslichkeit des Gases dem auf ihm lastenden Drucke proportional ist, d. h. zu dem HENRYschen Gesetz.

Wir können zur Ableitung dieses Gesetzes auch von der oben bewiesenen allgemeinen Gleichung (4) ausgehen. Dieselbe lautet für verdünnte Lösungen:

$$\left(\frac{\partial \ln C}{\partial p}\right)_T = \frac{\Delta V}{RT} \quad .$$

Der Wert von ΔV läßt sich in diesem Falle auf sehr einfache Weise ausdrücken. Diese Größe bedeutet nämlich die Volumenänderung, welche bei dem Auflösungsvorgange eintritt. Hier ist aber das Volumen des Gases so groß gegenüber dem Volumen der Lösung, daß wir an deren Stelle einfach das Volumen des Gases selbst v setzen können, wodurch sich ergibt:

$$\left(\frac{\partial \ln C}{\partial p}\right)_T = \frac{v}{RT} \quad .$$

Führen wir in diese Gleichung das BOYLE-GAY-LUSSACsche Gesetz

$$pv = RT$$

ein, so folgt:

$$\left(\frac{\partial \ln C}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{p}$$

oder, wenn man integriert,

(6)
$$C = kp \quad .$$

Wir sind also auch so wieder zu der Formel des HENRYschen Gesetzes gelangt.

Es erscheint nicht überflüssig, hier noch einmal deutlich auszusprechen, welche Voraussetzungen zur Ableitung dieser Gleichung gemacht worden sind.

Es war dies zunächst, daß es sich um ideal verdünnte Lösungen handelt, andererseits aber, daß das gelöste Gas in der Lösung das einfache, d. h. das gleiche Molekulargewicht wie im Gaszustandehat. Diese Voraussetzung war bei der ersten Ableitung durch die Anwendung der Gleichung

$$PV = RT \quad ,$$

bei der zweiten durch die Einführung des RAOULTschen Gesetzes der Dampfdruckerniedrigung gegeben.

Man kann dem HENRYschen Gesetze eine etwas andere sehr anschauliche Form geben. Führen wir statt der Konzentration des gelösten Gases deren reziproken Wert V, d. i. das Volumen der Flüssigkeit, in welchem ein Gramm (oder Mol) des Gases gelöst ist, ein und für den Druck das Volumen v des Gases

durch Anwendung des BOYLEschen Gesetzes, so geht die Gleichung (6) über in

$$\frac{1}{V} = k\frac{RT}{v}$$

oder

$$\frac{v}{V} = kRT = \alpha \quad , \tag{7}$$

d. h. das Gasvolumen, welches von einem gegebenen Flüssigkeitsvolumen aufgenommen wird, ist unabhängig vom Druck.

Diese Größe α nennt OSTWALD die Löslichkeit des Gases.

BUNSEN hat früher statt dieser „Löslichkeit" mit dem Absorptionskoeffizienten α' gerechnet, den er definiert als das von der Volumeneinheit der Flüssigkeit bei Atmosphärendruck absorbierte Gasvolumen, wobei das letztere auf die Temperatur von 0^0 reduziert wird. Die Reduktion auf 0^0 bewirkt, daß das Gasvolumen nach dieser Art der Berechnung im Verhältnis $\frac{1}{1+0{,}00366\,t}$ verkleinert wird. Der BUNSENsche Absorptions koeffizient α' steht also zu der Größe α, die oben als Löslichkeit bezeichnet wurde, in der Beziehung:

$$\alpha' = \frac{\alpha}{1+0{,}00366\,t} \quad .$$

Ein Grund zur Reduktion des Gasvolumens auf 0^0 ist jedoch nicht vorhanden; es scheint daher zweckmäßiger, das Gasvolumen bei der Temperatur zu messen, bei welcher auch seine Löslichkeit bestimmt wurde oder mit anderen Worten, mit der Löslichkeit statt mit dem Absorptionskoeffizienten zu rechnen.

In der beistehenden Tabelle sind die Löslichkeiten α der wichtigsten Gase in Wasser bei 20^0 angegeben. Bei den Gasen, bei denen das HENRYsche Gesetz nicht gilt und also α vom Druck abhängt, bezieht sich die angegebene Zahl auf Atmosphärendruck. Über die Löslichkeit in anderen Lösungsmitteln vergleiche die Tabelle auf S. 122 und 123.

Tabelle VI.

	α
Wasserstoff	0,0200
Stickstoff	0,01705
Sauerstoff	0,03329
Chlor	2,425
Argon	0,0406
Helium	0,01487
Kohlenoxyd	0,02586
Kohlendioxyd	0,942
Stickstoffoxydul	0,675
Stickstoffoxyd	0,0505
Kohlenoxysulfid	0,602
Schwefelwasserstoff	2,867
Schwefeldioxyd	42,25
Ammoniak	762
Chlorwasserstoff	474
Methan	0,0355
Äthan	0,0507
Äthylen	0,1311
Propylen	0,2366
Acetylen	1,105

b) Ausnahmen vom HENRYschen Gesetze.

Bei der Ableitung des HENRYschen Gesetzes war bereits angeführt worden, daß seine Gültigkeit nur für ideale Gase und andererseits für ideal verdünnte Lösungen zu erwarten ist. Demnach wird es bei hohen Drucken nicht mehr genau zutreffen, ebenso aber auch bei geringen Drucken, wenn das Gas sehr leicht löslich ist, so daß die Lösung nicht mehr das Verhalten der ideal verdünnten Lösungen zeigt.

KHANIKOW und LUGININ[1]) haben geglaubt, aus ihren Versuchen über die Absorption des Kohlendioxydes in Wasser bei Drucken bis zu etwa vier Atmosphären Abweichungen vom HENRYschen Gesetze entnehmen zu können. Doch verschwinden diese Abweichungen fast vollständig, wenn man die Versuche rationell berechnet[2]). Ferner sind von PAGLIANI[3]) und EMO für die Absorption des Ammoniaks in Äthyl-, Propyl- und Isobutylalkohol Ausnahmen aufgefunden worden, die dadurch, daß hier die einfachen Gasgesetze keine Gültigkeit mehr haben, zu erklären sein dürften.

Auf einer ganz anderen Ursache beruhen jedoch die Abweichungen, die bei Salzsäure und Schwefeldioxyd in wässeriger Lösung zur Beobachtung gekommen sind. Hier macht sich nämlich die elektrolytische Dissoziation geltend, die bei dem Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd in wässeriger Lösung so geringfügig ist, daß sie auf die Anwendbarkeit des HENRYschen Gesetzes ohne merklichen Einfluß bleibt.

Charakteristisch für die darauf beruhenden Anomalien ist, daß sie um so stärker hervortreten, je geringer der Druck, je verdünnter also die Lösung ist, während im vorausgehenden Falle umgekehrt die verdünnten Lösungen sich normal verhalten.

Daß in diesem Falle das HENRYsche Gesetz keine Gültigkeit mehr haben kann, ist leicht aus der theoretischen Ableitung desselben zu ersehen.

Wenn nämlich das Gas im gelösten Zustande zum Teil elektrolytisch dissoziiert ist, so nimmt seine Zustandsgleichung im gelösten Zustand die Form

$$PV = RTi$$

an, worin i wieder, wie früher, der VAN'T HOFFsche Faktor ist. Die Rechnung sei unter der vereinfachenden Voraussetzung durchgeführt, daß diese Größe einen konstanten Wert hat, was bei weitgehender Dissoziation mit großer Annäherung angenommen werden kann.

Dann ergeben sich bei dem betrachteten Kreisprozeß folgende Werte für die in den einzelnen Stadien desselben geleisteten Arbeiten:

$$A_1 = -p_1 v_1 + i P_1 V_1 \quad ,$$

$$A_2 = \int_{V_1}^{V_2} P\,dV = -\int_{P_1}^{P_2} \frac{iRT}{P}\,dP = iRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad ,$$

$$A_3 = +p_2 v_2 - i P_2 V_2 \quad ,$$

$$A_4 = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad .$$

Da nun wieder

$$A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = 0 \quad ,$$

---

[1]) Ann. chim. phys. (IV) 11, 412 (1886).

[2]) W. OSTWALD, Lehrb. der allg. Chemie, 2. Aufl. 1, S. 621.

[3]) Atti Acc. Torino 18, 9 (1882); Wied. Beibl. 8, 18 (1884).

so folgt:

$$\frac{P_1^i}{P_2^i} = \frac{p_1}{p_2} \quad .$$

oder

(8)
$$C^i = kp \quad .$$

Die zweite oben gegebene Ableitung muß natürlich zu dem gleichen Resultat führen. Denn statt der einfachen Gleichung (4) auf S. 82 haben wir dann wieder die Gleichung:

$$\left(\frac{\partial \ln c}{\partial \pi}\right)_T = \frac{\Delta V}{iRT}$$

einzuführen, und das ergibt schließlich ebenfalls den obigen Ausdruck.

Die Gleichung (8) sei nach NERNST, der sie auch für den allgemeineren Fall der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln nachwies[1]), als das potenzierte HENRYsche Gesetz bezeichnet.

Für einen in zwei Ionen zerfallenden vollständig dissoziierten Elektrolyten nimmt diese Gleichung die Form an

$$C^2 = kp$$

oder

$$C = \sqrt{kp} \quad .$$

Es ist hier die Löslichkeit statt dem Drucke selbst der Quadratwurzel aus demselben proportional; sie wird sich also mit dem Drucke sehr viel langsamer verändern als in dem einfacheren Falle des gleichen Molekulargewichtes.

Dieses Verhalten ist z. B. bei der Salzsäure zu erwarten. Doch ist hier die Konzentration eine so große, daß die einfachen Gesetze nicht mehr gelten, auch dürften hier die später genauer zu besprechenden aussalzenden Wirkungen der gelösten Ionen sich stark bemerklich machen, so daß sich eine Berechnung nicht ausführen läßt. Doch ist jedenfalls die Richtung der Abweichung stets die nach der Theorie vorauszusehende.

Auch wenn man die Annahme, daß der Faktor i und daher auch die Dissoziation sich mit der Konzentration nicht mehr merklich ändern, fallen läßt, ist es nicht schwierig, das für die Absorption eines in Lösung dissoziierten Stoffes geltende Gesetz abzuleiten. Man geht dabei am einfachsten von dem Grundsatze aus, daß der nicht dissoziierte Teil des gelösten Stoffes mit dem Gase im Gleichgewicht steht und dieses wieder mit seinen Ionen. Für den ersteren Vorgang ist der Zusammenhang gegeben durch das HENRYsche Gesetz, für den letzteren durch das Massenwirkungsgesetz. Die Berechtigung dieser Annahme folgt sofort aus der Tatsache, daß mehrere in verdünnter Lösung nebeneinander existierende Stoffe aufeinander keine Einwirkung ausüben, ganz ebenso wie dies bei Gasen nach dem von DALTON aufgestellten und nach ihm benannten Gesetze der Fall ist.

Es sei C_n die Konzentration des gelösten nicht dissoziierten Anteiles des Stoffes, C_d die Konzentration seiner Ionen und c die Konzentration im Gaszustande, ferner α die Konstante des HENRYschen Gesetzes und K die Dissoziationskonstante, so folgen aus den gemachten Annahmen die zwei Gleichungen:

$$\frac{C_n}{c} = \alpha \quad ,$$

$$\frac{C_d^2}{C_n} = K \quad .$$

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 110 (1891).

Führen wir den Dissoziationsgrad γ, d. h. das Verhältnis der dissoziierten Menge C_d zu der Gesamtkonzentration C ein, so geht die letzte Gleichung über in:

$$\frac{C\gamma^2}{(1-\gamma)} = K \quad ,$$

$$\gamma = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4\,KC}}{2\,C} \quad ,$$

daher

(9)
$$\frac{2\,C + K - \sqrt{K^2 + 4\,KC}}{2\,c} = \alpha \quad .$$

Die letztere Gleichung kann man als die erweiterte Form des HENRYschen Gesetzes ansehen, die die vorausgehenden als Spezialfälle umfaßt. Die noch allgemeinere Form, die auch den Fall einer Dissoziation in mehrere Ionen einschließt, kann man leicht in analoger Weise ableiten, doch soll darauf verzichtet werden, da wir uns dadurch zu weit von dem experimentell durchgearbeiteten Gebiet entfernen würden.

Kapitel VII.

Veränderung der Löslichkeit bei Zustandsänderungen des zu lösenden Stoffes.

Unter Zustandsänderungen sollen hier nicht nur die Änderungen des Aggregatzustandes, sondern auch der Übergang des gelösten Stoffes in eine andere polymorphe Form oder ein anderes Hydrat, endlich auch Veränderungen in der Größe der Kristalle, die, wie wir sehen werden, unter Umständen auch nicht ohne Einfluß sind, verstanden werden. Es fragt sich, ob von derartigen Veränderungen die Löslichkeit beeinflußt wird, eine Frage, die im allgemeinen zu bejahen ist.

1. Polymorphe Formen.

Während bei einer chemischen Isomerie eine Verschiedenheit der Löslichkeit selbstverständlich ist, ist dies bei der Erscheinung der physikalischen Isomerie oder wie sie auch zutreffender genannt wird, der Polymorphie, nicht mehr ohne weiteres klar. Diese Erscheinung ist ja dadurch charakterisiert, daß die Modifikationen in gelöstem Zustande identisch sind. Wenn nun auch die Eigenschaften der Lösungen identisch sind, so kann doch die Konzentration der gesättigten Lösung verschieden sein. Es wäre aber ganz verfehlt, wie es früher häufig geschehen ist, Annahmen darüber aufzustellen, welche von den beiden Formen sich in der Lösung befindet; denn im gelösten Zustande ist eben die Kristallform und damit das die beiden Isomeren unterscheidende Element verschwunden.

Bekanntlich unterscheidet man hier nach O. LEHMANN[1]) zwischen Enantiotropie und Monotropie.

Die Enantiotropie ist dadurch charakterisiert, daß ein Umwandlungspunkt existiert. Bekannte Beispiele sind hier der rhombische und der monokline Schwefel, bei welchem der Umwandlungspunkt der ersteren in die letztere Form bei 95,5° liegt, oder das Quecksilberjodid, das bei 126° aus der roten tetragonalen in die gelbe rhombische Form übergeht.

Im Umwandlungspunkte sind offenbar die Löslichkeiten für die beiden Formen gleich. Denn denken wir uns etwa die eine derselben α sei schwerer löslich als die zweite β, dann würden natürlich die Kristalle β auf dem Wege der Lösung in die Kristalle α übergehen. Andererseits könnte aber auch bei der gleichen Temperatur die letztere sich direkt in die erstere verwandeln, da ja beim Umwandlungspunkte beide Formen miteinander im Gleichgewichte stehen und also ohne Arbeitsaufwand ineinander übergeführt werden könnten. Durch einen derartigen Prozeß wäre es also möglich, durch fortwährende Verwandlung und Rückverwandlung ein Perpetuum mobile herzustellen. Man muß daher schließen, daß eine unrichtige Voraussetzung gemacht worden ist, und das kann nur die Voraussetzung sein, daß die Löslichkeit für die beiden Formen im Um-

---

[1]) Molekularphysik 1, 119, Leipzig 1888. Vgl. auch SCHAUM, Über hylotropisomere Körperformen, Lieb. Ann. 300, 212 (1898).

wandlungspunkte einen verschiedenen Wert hat. Damit ist also die Gleichheit der Löslichkeit im Umwandlungspunkte erwiesen.

Für andere Temperaturen läßt sich nun auf ähnlichem Wege zeigen, daß immer der stabilen Form die kleinere Löslichkeit zukommt. Denn wäre das Umgekehrte der Fall, so könnte man zunächst eine gesättigte Lösung der stabilen Form herstellen; da diese aber übersättigt wäre für die instabile Form, so könnte man aus der Lösung Kristalle der letzteren abscheiden, diese könnten sich dann von selbst in die stabile Form zurückverwandeln, dann auf dem Wege der Lösung in die instabile übergehen u. s. f. Man wäre also wieder zu einem Perpetuum mobile gelangt und muß demnach schließen, daß nur die Annahme, die instabile Form sei leichter löslich als die stabile, möglich ist.

Wir haben also folgende wichtigen Grundsätze abgeleitet, die nicht nur für den betrachteten Fall der Polymorphie, sondern ganz allgemein gelten, da ja bei der Ableitung eine spezielle Voraussetzung über die Art der Umwandlung nicht gemacht worden ist:

1. Im Umwandlungspunkte haben beide Formen gleiche Löslichkeit.
2. Bei allen anderen Temperaturen hat die stabile Form die kleinere Löslichkeit.

Auf Grund dieser Sätze kann man sich leicht ein Bild von dem Verlaufe der beiden Löslichkeitskurven machen. Es sei OB die Löslichkeitskurve der bei der tieferen Temperatur stabilen Form, O der Umwandlungspunkt. Dann muß nach dem Vorausgehenden die Kurve AO für die bei höherer Temperatur stabile Form oberhalb der Kurve OB liegen, solange wir uns unterhalb des Umwandlungspunktes befinden und sie im Umwandlungspunkte O schneiden, um von da an unterhalb der ersteren zu verlaufen, da sie ja dann der stabilen Form entspricht. Die punktiert gezeichneten Teile der Kurve entsprechen metastabilen Zuständen, die sich jedoch gerade hier häufig leicht realisieren lassen.

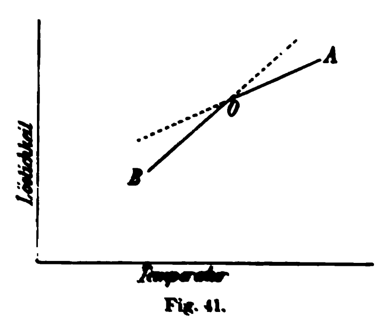


Fig. 41.

Wir haben hier ein deutliches Beispiel für den Satz, daß der Sättigungszustand nicht eine Eigentümlichkeit der Lösung ist, sondern eine Gleichgewichtserscheinung.

Daß die Kurven, wie in der Figur angegeben, wirklich unter einem Winkel zusammenstoßen, läßt sich theoretisch leicht beweisen. Wir wollen dabei voraussetzen, daß es sich um verdünnte Lösungen handelt, also die Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur durch die Gleichung (5) des V. Kapitels gegeben ist.

Bezeichnen wir die Konzentration und Lösungswärmen für die beiden Modifikationen mit η_α und η_β bez. Q_α und Q_β, so ergibt sich

$$\frac{d\eta_\alpha}{dT} = \frac{\eta_\alpha Q_\alpha}{RT^2} \quad .$$

$$\frac{d\eta_\beta}{dT} = \frac{\eta_\beta Q_\beta}{RT^2} \quad .$$

Da nun im Umwandlungspunkte η_α und η_β, aber nicht ihre Differentialquotienten nach der Temperatur, identisch werden, so folgt durch Subtraktion der beiden Gleichungen

$$\frac{d\eta_\alpha}{dT} - \frac{d\eta_\beta}{dT} = \frac{\eta_\alpha}{RT^2}(Q_\alpha - Q_\beta) \quad .$$

Nun ist nach dem Grundgesetze der Thermochemie die Differenz der beiden Lösungswärmen gleich der Umwandlungswärme W, also

$$\frac{d\eta_\alpha}{dT} - \frac{d\eta_\beta}{dT} = \frac{\eta_\alpha}{RT^2} W \quad .$$

Da nun die Umwandlungswärme stets einen endlichen Wert hat und zwar immer Wärme aufgenommen wird, wenn die bei höherer Temperatur stabile Form entsteht, so zeigt die letzte Gleichung, daß die Richtungen der beiden Kurven verschieden sein müssen, und zwar muß

$$\frac{d\eta_\alpha}{dT} > \frac{d\eta_\beta}{dT},$$

wenn η_α die Löslichkeit der bei der tieferen Temperatur stabilen Form bedeutet; die Kurve für die bei tieferer Temperatur stabile Form wird also steiler sein, als für die zweite, wie oben auf anderem Wege gefunden worden war.

Andererseits kann man aber auch schließen, daß der fragliche Richtungswechsel nur geringfügig ist, da erfahrungsgemäß die Umwandlungswärmen kleine Werte zu haben pflegen.

Dies geht auch hervor aus den auf diesen Punkt gerichteten experimentellen Untersuchungen von Wolf Müller und P. Kaufmann mit Ammoniumnitrat[1]), von W. O. Rabe am Thallopikrat[2]), von Steele und Johnson am Nickelsulfathexahydrat $NiSO_4 \cdot 6\,H_2O$ [3]).

Der obige Beweis ist unter der Voraussetzung, daß es sich um verdünnte Lösungen handelt, durchgeführt worden. Doch gelten die gleichen Schlüsse für Lösungen von beliebiger Konzentration, wie man leicht zeigen kann, wenn man statt der Gleichung (5) die allgemein gültige Gleichung (15) des Kapitels V einführt.

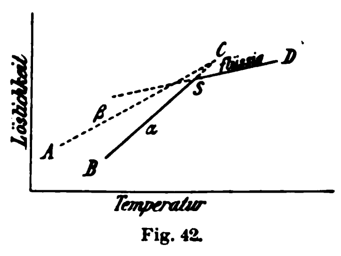


Fig. 42.

Die zweite Art der Polymorphie, die Monotropie, für welche das Benzophenon oder das Selen oder die beiden Formen des Chlorcalciums $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ nach Roozeboom[5]) oder des Magnesiumchlorids $MgCl_2 \cdot 8\,H_2O$ nach van't Hoff und Meyerhoffer[6]) als Beispiele angeführt seien, ist dadurch ausgezeichnet, daß hier stets die eine Modifikation stabil, die andere metastabil ist. Hier wird also stets die eine Löslichkeitskurve unterhalb der anderen liegen, sie werden sich erst oberhalb des Schmelzpunktes schneiden, wo man theoretisch den dem Experiment unzugänglichen Umwandlungspunkt anzunehmen hat[4]).

Von Interesse ist es ferner, daß sich auf diesem Wege die früher vielfach ohne Erfolg diskutierte Frage, welche von den beiden Formen des Calciumkarbonats bei gewöhnlicher Temperatur stabil ist, der Kalkspat oder der Arragonit, hat entscheiden lassen. Foote[7]) hat gezeigt, daß der Arragonit wenigstens unterhalb 100° leichter löslich ist als der Kalkspat, und daher als die instabile Form gegenüber dem letzteren angesehen werden muß. Freilich könnte es sich hier auch um Enantiotropie handeln, doch ist das nicht von wesentlicher Bedeutung, da eben die Frage zu entscheiden war, welche von den beiden Formen bei der betreffenden Temperatur als die beständige anzusehen ist. Ein prinzipieller Unterschied zwischen Enantiotropie und Monotropie besteht ja überhaupt nicht.

Vergleicht man die Löslichkeiten polymorpher Formen in verschiedenen Lösungsmitteln, so findet man hier auf theoretischem Wege eine sehr einfache Beziehung,

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **42**, 497 (1902).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **38**, 179 (1900).
[3]) Journ. chem. soc. **85**, 113 (1904).
[4]) Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem., 2. Aufl., I, S. 948; II, **2**, S. 440.
[5]) Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 31 (1889).
[6]) Zeitschr. f. phys. Chem. **27**, 75 (1898).
[7]) Zeitschr. f. phys. Chem. **33**, 740 (1900).

die von J. H. VAN'T HOFF[1]) und W. OSTWALD[2]) gleichzeitig abgeleitet wurde. Es läßt sich nämlich zeigen, daß das Verhältnis der Löslichkeiten von zwei verschiedenen polymorphen Formen desselben Stoffes vom Lösungsmittel unabhängig ist: vorausgesetzt ist dabei, daß es sich um verdünnte Lösungen handelt.

Zum Beweise dieses Satzes gehen wir wieder von der im Kapitel V angegebenen Gleichung der Löslichkeitskurve für verdünnte Lösungen aus und zwar hier am besten von der integrierten Form (6). Wir wollen mit η_u die Löslichkeit bei der Umwandlungstemperatur T_u und mit η_α bzw. η_β die Löslichkeit der beiden Formen bei einer anderen Temperatur T in einem Lösungsmittel bezeichnen. Q_α und Q_β seien die Lösungswärmen der beiden Formen. Wir erhalten so die zwei Gleichungen:

$$\ln\frac{\eta_\alpha}{\eta_u} = \frac{Q_\alpha(T-T_u)}{RT\cdot T_u}\ ,$$

$$\ln\frac{\eta_\beta}{\eta_u} = \frac{Q_\beta(T-T_u)}{RT\cdot T_u}\ .$$

Daraus folgt

$$\ln\frac{\eta_\alpha}{\eta_\beta} = \frac{(Q_\alpha-Q_\beta)(T-T_u)}{RT\cdot T_u}\ . \tag{2}$$

Die Differenz der Lösungswärmen $Q_\alpha - Q_\beta$ ist nach dem HESSschen Grundgesetz der Thermochemie gleich der Umwandlungswärme W. Diese ist aber vom Lösungsmittel unabhängig und somit enthält die rechte Seite der obigen Gleichung lauter Größen, die diese Eigenschaft haben. Daraus folgt dann, daß das gleiche für die linke Seite der Gleichung gilt. Es hat also das Verhältnis der Löslichkeiten $\frac{\eta_\alpha}{\eta_\beta}$ von zwei polymorphen Formen für verdünnte Lösungen eines jeden Lösungsmittels bei gleicher Temperatur den gleichen Wert.

Eine experimentelle Prüfung dieses Satzes ist von JULIUS MEYER[3]) an den beiden Formen des Schwefels vorgenommen worden.

Geht man von der Polymorphie zur chemischen Isomerie über, so ist der obige Beweis natürlich nicht mehr zutreffend, da dann die Lösungen der beiden Formen nicht mehr identisch sind. Doch scheint auch hier wenigstens in einigen Fällen der analoge Satz annähernd zuzutreffen, was in einem späteren Abschnitt näher besprochen werden soll.

2. Verschiedene Verbindungen mit dem Lösungsmittel, speziell Hydrate.

Ähnliche Verhältnisse, die jedoch sehr viel eingehender untersucht sind, treten auf, wenn der gelöste Stoff mit dem Lösungsmittel verschiedene Verbindungen eingeht. Als weitaus häufigster und wichtigster Fall kommen hier die Hydrate von Salzen in Betracht. Auch hier tritt ein Übergangspunkt auf, in welchem das nächst niedere Hydrat entsteht und die beiden Löslichkeitskurven sich schneiden.

GAY-LUSSAC hat zuerst die auffallende Beobachtung gemacht, daß die Löslichkeitskurve des Natriumsulfats bei etwa 32° eine andere Richtung annimmt und dabei einen scharfen Knick bildet. Bald wurde es auch klargestellt, daß es sich hier nicht um eine einzige Kurve mit einem Maximum handelt, sondern daß oberhalb dieser Temperatur die Lösung für das Anhydrid, unterhalb für das

---

[1]) Vorlesungen über theor. und phys. Chem. **2**, 129 (1899).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **29**, 170 (1899).
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **33**, 140 (1903).

Hydrat gesättigt ist. Doch war man früher geneigt, das wesentliche dieser Umwandlung auf eine Veränderung der Lösung durch den Übergang des gelösten Salzes in den wasserfreien Zustand bei dem Umwandlungspunkte zurückzuführen. OSTWALD hat im Jahre 1885 zuerst deutlich ausgesprochen[1]), daß in der Lösung bei der fraglichen Temperatur keine oder jedenfalls keine sprungweise Änderung stattfindet und daß der Knick der Kurve nur darin seinen Grund hat, daß oberhalb 32° ein anderer Stoff, nämlich das Anhydrid als Bodenkörper anwesend ist. Jeder Stoff hat eben seine eigene Löslichkeitskurve; auf die Eigenschaften der Lösung ist aber eine Umwandlung des festen Bodenkörpers ohne Einfluß. Dies geht daraus hervor, daß die Lösung bei dem Umwandlungspunkte nicht die geringste Unstetigkeit in ihren physikalischen Eigenschaften, Dichte, elektrische Leitfähigkeit, innere Reibung[2]) usw. zeigt; ferner namentlich daraus, daß sich die Kurve für das wasserfreie Salz auch weit unterhalb des Umwandlungspunktes verfolgen läßt, wie in Fig. 43 dargestellt ist. Seine Löslichkeit ist in diesem Gebiete natürlich größer als diejenige des Hydrats, da eben die gesättigte Lösung des wasserfreien Salzes metastabil ist. Der Richtungsunterschied ist aber hier, wie die Figur zeigt, ein sehr erheblicher im Gegensatz zu dem

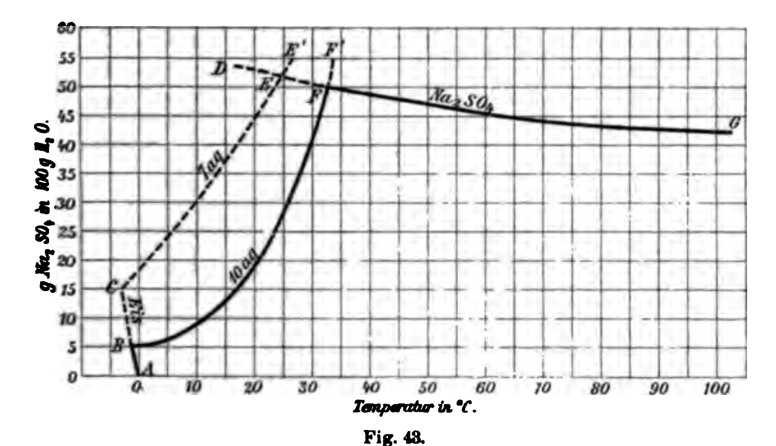


Fig. 43.

sonst ganz analogen Fall von zwei polymorphen Modifikationen, wo es Schwierigkeiten macht, denselben überhaupt wahrzunehmen. Es hängt dieser Richtungsunterschied nach dem früheren mit der Umwandlungswärme zusammen, und diese ist hier, namentlich wenn es sich um sehr wasserreiche Hydrate handelt, sehr beträchtlich, da ja hier ein Übergang des Kristallwassers vom festen in den flüssigen Zustand stattfindet, ein Vorgang, der stets mit einer erheblichen Wärmeaufnahme verbunden ist. Daraus kann man dann weiter schließen, was auch durch die Erfahrung stets bestätigt worden ist, daß das Stabilitätsgebiet der wasserreichen Hydrate bei tiefer, das der wasserarmen und wasserfreien Formen bei höherer Temperatur liegt.

Beim Natriumsulfat ist im Umwandlungspunkte sogar ein Wechsel im Vorzeichen des Einflusses der Temperatur auf die Löslichkeit zu bemerken; dieser Fall ist nicht sehr häufig, aber prinzipiell von dem normalen Fall nicht verschieden.

Erhitzt man ein Hydrat eines Salzes oder eine ähnliche Verbindung, so tritt in vielen Fällen, z. B. beim Natriumsulfat bei 32,383°, bei der Soda $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$ bei 35,2°, beim Kadmiumsulfat $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}\,H_2O$ bei 74°, ein „Schmelzen im Kristallwasser" ein. Bei genauerer Beobachtung erkennt man jedoch leicht, daß es sich hier nicht um eine einfache Schmelzerscheinung

[1]) Lehrb. d. allg. Chem., 1. Aufl.; Zeitschr. f. phys. Chem. **42**, 503 (1903).
[2]) R. F. D'ARCY, Journ. chem. soc. 1896, S. 993.

handelt. Denn aus dem festen Hydrat entsteht außer der Schmelze ein neuer fester Bodenkörper, beim Glaubersalz das wasserfreie Salz, bei der Soda das Heptahydrat und bei dem Kadmiumsulfat das Monohydrat. Die Lösung muß dann natürlich mehr Wasser enthalten als das ursprüngliche Hydrat. Dieser Punkt gehört daher zu den von MEYERHOFFER[1]) als „inkongruent" bezeichneten Schmelzpunkten, denn aus den beiden Bodenkörpern, dem Hydrat und dem Anhydrid, bzw. niedrigerem Hydrat, ist es nicht möglich, die Lösung herzustellen.

Durch das Auftreten der neuen festen Phase ist dieses Schmelzen im Kristallwasser charakteristisch verschieden von den früher (S. 55 bis 60) besprochenen echten Schmelzpunkten gewisser Hydrate, wie sie z. B. beim Calciumchlorid $CaCl_2 \cdot 6 H_2O$ oder bei den verschiedenen Hydraten der Schwefelsäure beobachtet worden sind.

Es ist sofort einzusehen, daß in dem hier besprochenen Falle das Schmelzen im Kristallwasser bei dem Schnittpunkte der beiden Löslichkeitskurven, dem Umwandlungspunkte, eintreten muß; denn nur in diesem Punkte stehen die beiden festen Phasen und die Lösung miteinander im Gleichgewichte. Es ist daher, um Verwechslungen vorzubeugen, zweckmäßiger, für diesen Fall den Ausdruck „Schmelzpunkt" vollständig zu vermeiden und nur die Bezeichnung „Umwandlungspunkt" zu gebrauchen.

Dieser Punkt läßt sich auf verschiedene Weise bestimmen. Man kann seine Bestimmung durch Beobachtung der sprungweisen Änderung ausführen, welche irgend eine Eigenschaft, etwa das Volumen im Umwandlungspunkte, erfährt, also nach der Methode, die auch zur Bestimmung eines einfachen Umwandlungspunktes dient[2]). Doch gibt es Fälle, wie beim Natriumsulfat, wo diese Volumenänderung unmerklich klein ist und infolgedessen die Methode unbrauchbar wird. Zweitens kann man Löslichkeitsbestimmungen mit den beiden Formen ausführen und den Punkt aufsuchen, in welchem die beiden Löslichkeitskurven einander schneiden, oder auch in ähnlicher Weise die Dampfspannungskurven verwenden[3]). Endlich aber läßt sich ein derartiger Umwandlungspunkt in der Regel leicht und sehr genau auf thermometrischem Wege, also genau wie ein einfacher Schmelzpunkt, bestimmen. Man bringt zuerst das Hydrat zum Schmelzen, kühlt das Ganze unter den Schmelzpunkt ab, leitet dann durch Impfen mit einem Kristall des betreffenden Hydrats die Kristallisation ein und beobachtet nun die Temperatur, bei welcher ein eingetauchtes Thermometer sich schließlich konstant einstellt. Gutes Umrühren der erstarrenden Masse ist natürlich unerläßlich.

Während eine derartige direkte thermometrische Messung bei den Umwandlungspunkten in andere Modifikationen nur in relativ wenigen Fällen anwendbar ist, weil die Reaktion hier häufig zu langsam vor sich geht und die Umwandlungswärme sehr klein ist, gibt die Methode für die Umwandlung in andere Hydrate und analoge Vorgänge, wo diese beiden Übelstände nicht oder nur in viel geringerem Grade sich geltend machen, sehr gute Resultate.

Von TH. W. RICHARDS[4]) ist der sehr zweckmäßige Vorschlag gemacht worden, derartige Umwandlungen zur Festlegung bestimmter Temperaturen und zur Eichung von Thermometern zu verwenden. Er zeigte am Beispiel des Glaubersalzes, wie genau sich diese Punkte bestimmen lassen.

Auch sonst können diese Umwandlungen vielfach im Laboratorium mit großem Vorteil benutzt werden, so namentlich zur Herstellung und Erhaltung konstanter Temperaturen.

[1]) [illegible] 17, 21 (1896); [illegible] Chem. 38, 307 (1901) und 48 [illegible]

[2]) [illegible] Leipzig 1896, S. 184.

[3]) [illegible] E. COHEN, Zeitschr. f. phys. [illegible] 14 [illegible] 14, 535 (1894); E. BAUR, ebenda 18 [illegible] angesehen werden.

[4]) [illegible] 26 [illegible] und J. B. Churchill, ebenda 28 [illegible] 43 [illegible]

Anderweitigen praktischen Gebrauch macht man davon zur Herstellung der sogenannten Thermophore, welche zur Warmerhaltung oder Erwärmung von Speisen oder auch von Körperstellen vielfach Verwendung finden. Diese Thermophore sind gefüllt mit Natriumacetat $NaC_2H_3O_2 \cdot 3\,H_2O$, welches bei 58° im Kristallwasser schmilzt und dabei das wasserfreie Salz abscheidet. Wird der Thermophor über diese Temperatur erhitzt, so schmilzt das Salz und bei nachherigem Abkühlen hält sich die Temperatur, sobald die Abscheidung des Hydrates beginnt, auf der angegebenen Höhe.

Es kommt sehr häufig vor, daß bei ein und demselben Salze mehrere derartige Umwandlungspunkte auftreten. Es kann nun auch eintreten, daß die Löslichkeitskurve eines der Hydrate ganz im metastabilen Gebiete verläuft. So kennt man vom Natriumsulfat außer dem Dekahydrat, dem Glaubersalz, schon seit langem ein Hydrat mit 7% Wasser, das sich häufig aus den übersättigten Lösungen abscheidet. Wenn man in die gesättigte Lösung desselben eine Spur des Dekahydrates bringt, so verwandelt es sich in das letztere, und zwar bei allen Temperaturen unterhalb 32,383°. Am besten zu überblicken sind diese Verhältnisse wieder an der Hand der Löslichkeitskurve (Fig. 43), wo

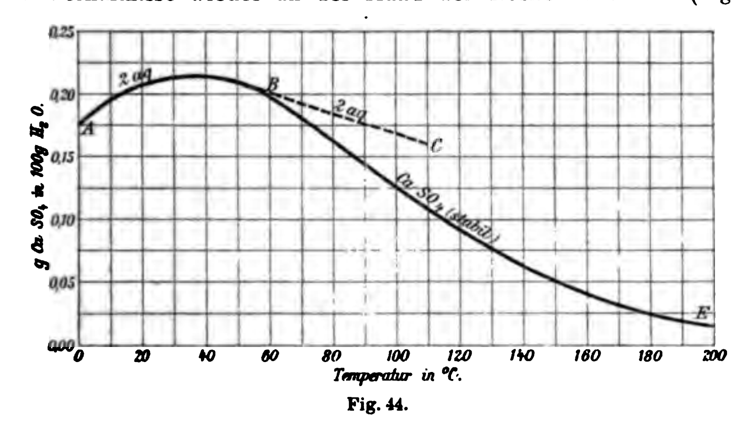


Fig. 44.

die Kurve, welche die Löslichkeit des Heptahydrates darstellt, in dem ganzen Gebiete oberhalb der Kurve des Dekahydrates verläuft. Es sind also die Lösungen des ersteren immer übersättigt für das letztere und also immer metastabil. Einen Umwandlungspunkt, bei dem das Heptahydrat in das Dekahydrat übergeht, kennt man nicht; derselbe würde im metastabilen Gebiet liegen und dem Experiment kaum zugänglich sein. Dagegen kennt man den Umwandlungspunkt E, in dem das Heptahydrat unier Abscheidung des wasserfreien Salzes im Kristallwasser schmilzt; er liegt bei 25° und, wie die ganze Löslichkeitskurve des Heptahydrats, ebenfalls im metastabilen Gebiet.

In Fig. 44 sind die Löslichkeitskurven des Calciumsulfates wiedergegeben. ABC ist die Kurve des Gypses $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$, die nach Erreichung eines Maximums die Löslichkeitskurve des wasserfreien Salzes bei B schneidet, sich aber im metastabilen Gebiet auch über diesen Umwandlungspunkt bis C verfolgen läßt. Der Knick ist hier nicht deutlich; eigentümlich ist diesem Beispiel, daß die Löslichkeiten der beiden Formen mit der Temperatur abnehmen.

Etwas andere Verhältnisse treten ein, wenn die Löslichkeitskurve des bei tieferer Temperatur beständigen Hydrates eine rückläufige von der auf S. 50 u. f. beschriebenen Form ist. Wenn wir hier das Hydrat erhitzen, so wird es zunächst im Punkte B schmelzen (vgl. Fig. 46), und zwar ohne Abscheidung einer festen Phase. Auch durch weiteres Erhitzen kann man das Auftreten derselben nicht herbeiführen, wohl aber durch Erhöhung der Konzentration. Setzt man nämlich

der entstandenen Schmelze wasserfreies Salz zu, so bewegt sich die Konzentration der Lösung der Kurve BC entsprechend weiter, und vom Punkte C an ist dann das zweite Hydrat oder das wasserfreie Salz stabil. Von da an nimmt die Konzentration des Salzes in der Lösung wieder mit der Temperatur zu. Es kann also hier bei der Umwandlungstemperatur einerseits das erste Hydrat mit einer Lösung, die wasserreicher ist als es selbst, im Gleichgewichte sein, andererseits aber auch mit dem zweiten Hydrat und einer wasserärmeren Lösung. Die Zusammensetzung der Lösung im Umwandlungspunkte liegt hier zwischen derjenigen der beiden festen Phasen; daher ist ein derartiger Punkt nach MEYERHOFFER als ein „kongruenter Umwandlungspunkt" zu bezeichnen. In anderer Hinsicht ist er jedoch mehr den gewöhnlichen, bei einem Schneiden der Löslichkeitskurven zum Vorschein kommenden Umwandlungspunkten analog und nicht den echten Schmelzpunkten.

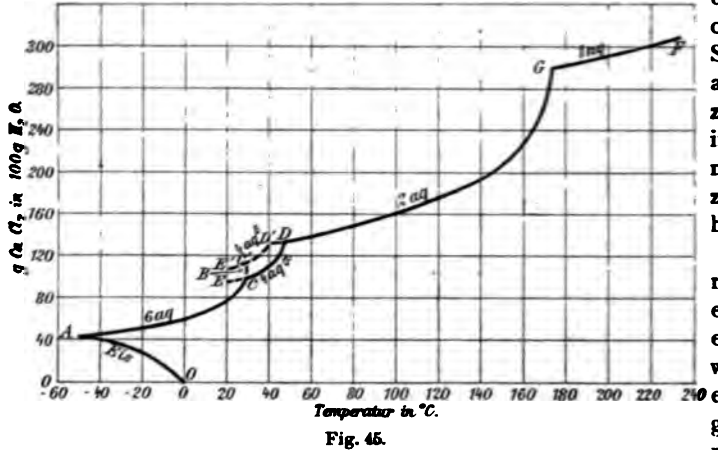


Fig. 45.

Bei höherer Temperatur kann die Kurve entweder zu noch einem echten Schmelzpunkte führen, und dann erst das nächst niedrigere Hydrat auftreten, oder es kann dies auch schon vor dem Auftreten des wahren Schmelzpunktes geschehen.

Bei Stoffen, die eine größere Anzahl von Verbindungen mit dem Lösungsmittel bilden, kann so durch Kombination der verschiedenen angeführten Fälle ein mehr oder weniger langer Zug von aneinandergereihten Kurven entstehen, wofür die für das Chlorcalcium, das Eisenchlorid, das Cadmiumsulfat, den Chlor-, Brom-, Jodwasserstoff, das Magnesiumchlorid und das Natriumhydroxyd mitgeteilten Diagramme gute Beispiele geben.

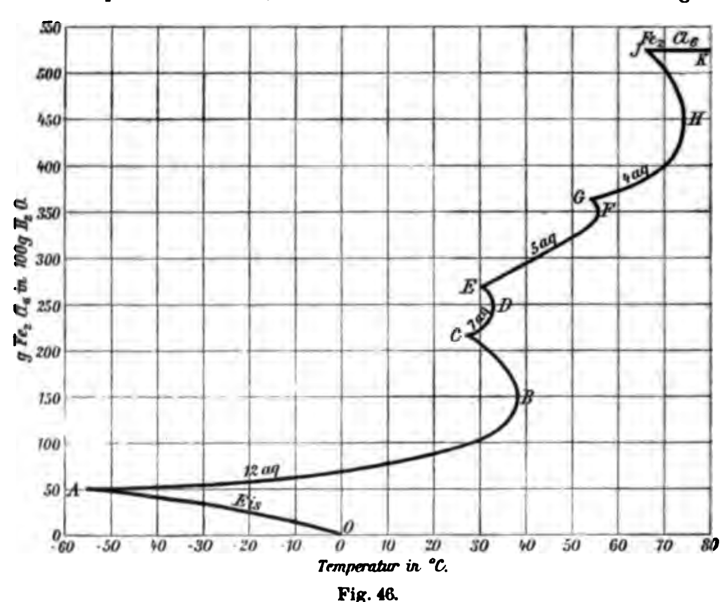


Fig. 46.

Es kommt häufig vor, daß sich die Löslichkeitskurve eines Hydrates über den Umwandlungspunkt hinaus, also bis weit in die Gebiete, in denen es

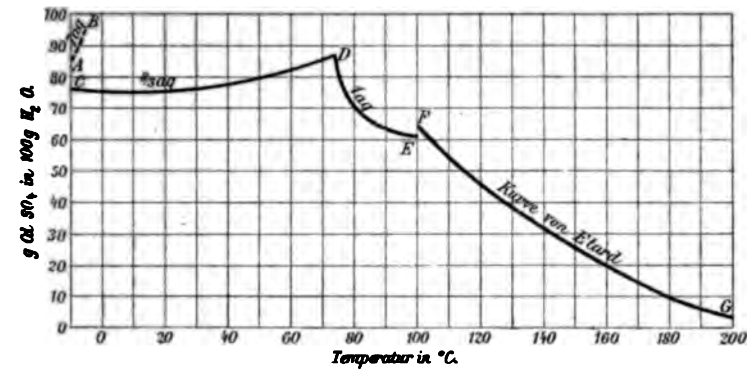


Fig. 47.

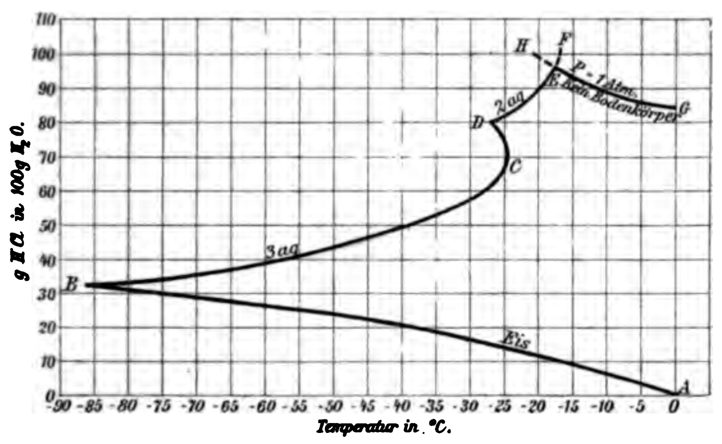


Fig. 48.

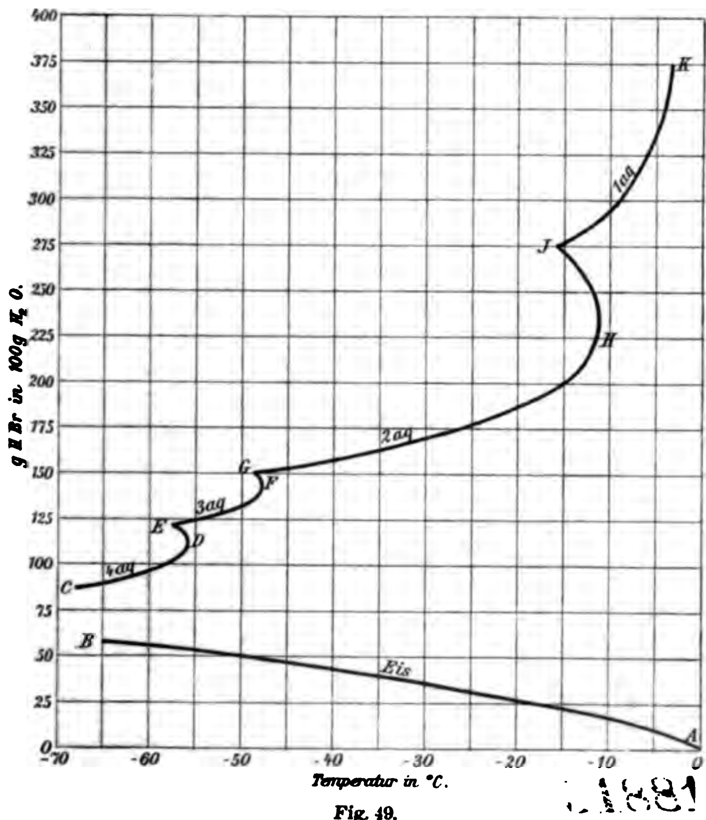


Fig. 49.

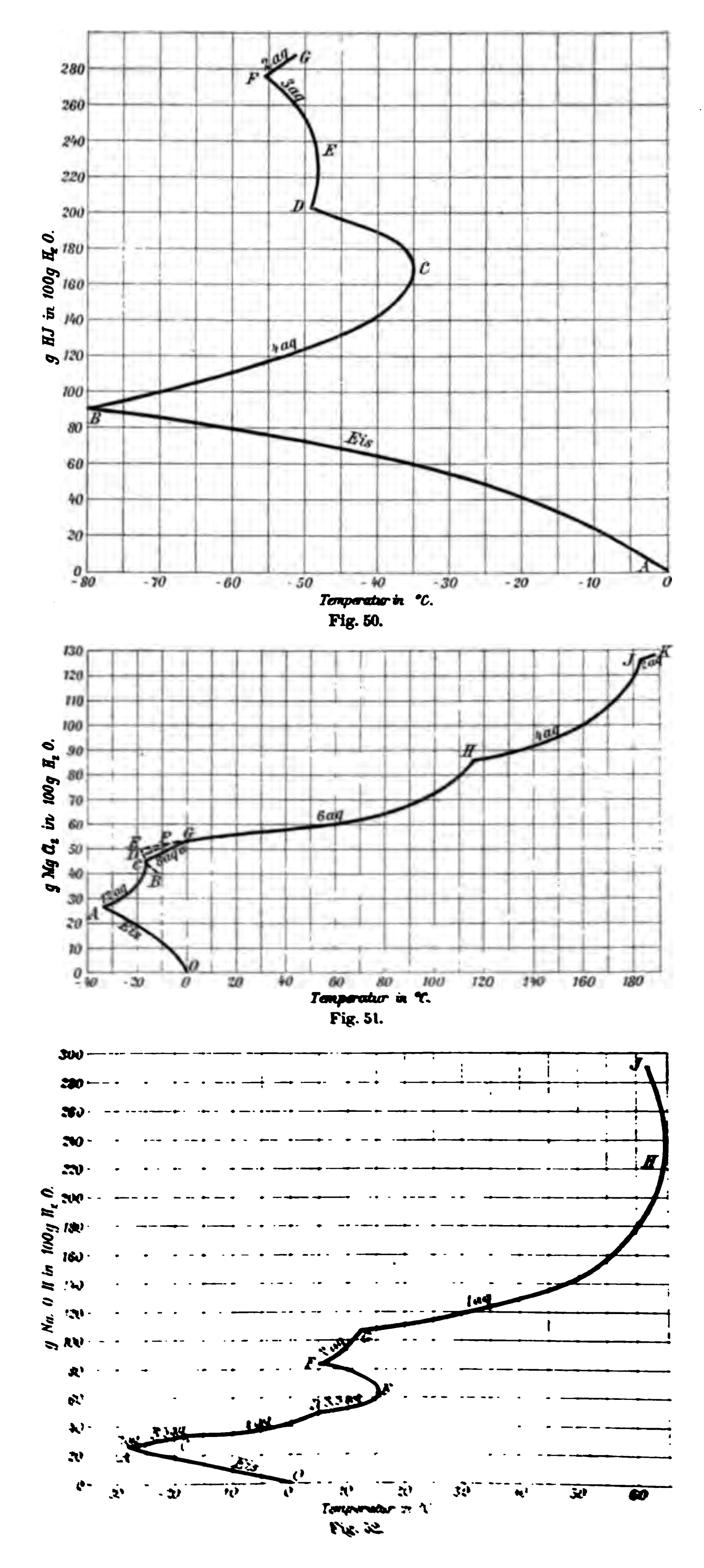


Fig. 50.

Fig. 51.

Fig. 52.

aufhört stabil zu sein, verfolgen läßt. Besonders auffallende Beispiele hierfür **geben** das Calciumchromat (Fig. 53) und das Thoriumsulfat (Fig. 54). Diese **sind ja als Salze** mehrwertiger Ionen zu starken Übersättigungserscheinungen besonders befähigt.

Beim Calciumchromat ist nach den Untersuchungen von F. Mylius und J. von Wrochem [1]) das wasserfreie Salz bei allen untersuchten Temperaturen die einzige stabile Form, wie ja auch aus der Kurve hervorgeht; denn es hat von allen die kleinste Löslichkeit.

Aus einer übersättigten Lösung des Salzes kristallisiert bei Zimmertemperatur zunächst das Dihydrat in der α-Modifikation aus. Diese Kristalle verwandeln sich unter der Lösung nach einigen Tagen in die isomere β-Form.

Das Monohydrat, das Hemihydrat und das Anhydrid entstehen nicht direkt aus den genannten Bihydraten, sondern lassen sich nur auf Umwegen durch

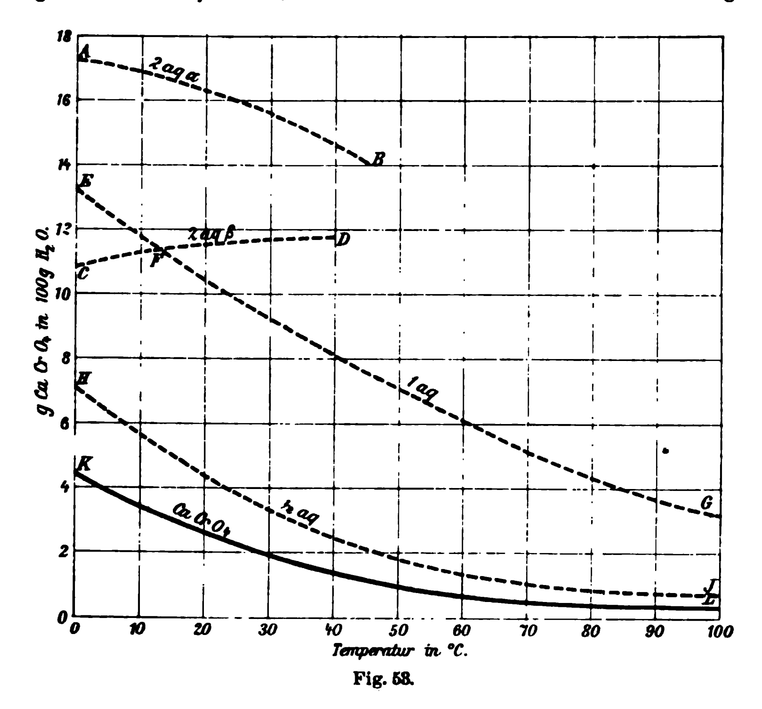


Fig. 58.

Fällung der Lösungen mit Alkohol, Chlorcalcium u. dgl. oder endlich durch höhere Temperatur erhalten. Über die Beständigkeitsverhältnisse der Salze geben daher nicht direkte Beobachtungen der Umwandlung, sondern nur Löslichkeitsbestimmungen Aufschluß.

Die Löslichkeiten haben bei 18° folgende in g des Salzes auf 100 g Wasser ausgedrückte Werte:

α-Dihydrat	16,7
β-Dihydrat	11,5
Monohydrat	10,6
Hemihydrat	4,6
Anhydrid	2,3.

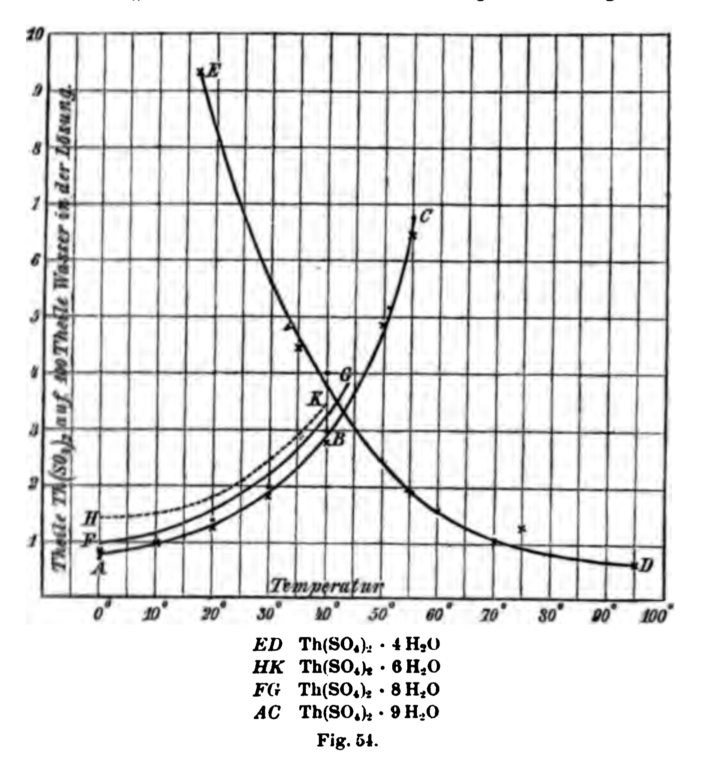
Die Beständigkeit dieser Formen entspricht also der Reihenfolge, in welcher sie in der obigen Tabelle angegeben sind.

---

[1]) Abhandlungen der phys.-techn. Reichsanstalt III, 459 (1900).

Die Unmöglichkeit, die Hydrate in Lösung direkt in das Anhydrid zu verwandeln und umgekehrt das letztere zu hydratisieren, haben MYLIUS und WROCHEM zu der Annahme geführt, daß es sich hier nicht um einfache Verbindungen mit Kristallwasser, sondern um kompliziertere chemische Vorgänge handelt, eine Annahme, die durch die Beobachtung an Wahrscheinlichkeit gewinnt, daß beim Erhitzen der Lösungen zwischen 20° und 50° eine deutliche Farbenänderung von hellgelb in rotbraun stattfindet.

Das Thoriumsulfat zeigt ähnliche Eigentümlichkeiten. NILSON und G. KRÜSS[1]) fanden, daß, wenn man das wasserfreie Salz bei 0° auflöst und die so erhaltene Lösung auf 20° erwärmt, sich das Hydrat $Th(SO_4)_2 \cdot 9\,H_2O$ in reichlicher Menge abscheidet. Diese Beobachtung ist zunächst sehr auffallend, denn sie scheint darauf hinzudeuten, daß das wasserfreie Salz bei tieferer Temperatur die beständige Form darstellt und bei höherer Temperatur in das Hydrat übergeht. H. W. B. ROOZEBOOM[2]) hat jedoch gezeigt, daß dies nicht der Fall ist, sondern daß auch hier die Erklärung in der außerordentlichen Langsamkeit liegt, mit welcher die



ED $Th(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$
HK $Th(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$
FG $Th(SO_4)_2 \cdot 8\,H_2O$
AC $Th(SO_4)_2 \cdot 9\,H_2O$

Fig. 54.

Abscheidung in der stabilen Form — diese ist bei 0° das Hydrat $Th(SO_4)_2 \cdot 9\,H_2O$ — vor sich geht. Bei 20° ist dagegen die Geschwindigkeit bereits genügend groß geworden. In der Figur ist *ED* die Kurve des Hydrates $Th(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$, das, wie man sieht, bei Zimmertemperatur sehr viel leichter löslich ist als das Hydrat $Th(SO_4)_2 \cdot 9\,H_2O$, dessen Löslichkeit durch die Kurve *AC* dargestellt wird. Die Kurven *FG* und *HK* beziehen sich auf die Hydrate mit 8 bzw. 6 Kristallwasser, die im ganzen Gebiete metastabil sind. Die Löslichkeitskurve des wasserfreien Salzes konnte nicht bestimmt werden, da es sich in das Hydrat umwandelt, doch muß sie jedenfalls noch oberhalb der Kurve *ED* liegen.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 2519 (1882) und **20**, 1665 (1887).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **5**, 198 (1890).

Die Umwandlungs- und Schmelzpunkte für einige wichtige Salze sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. In der ersten Spalte steht der Name und die Formel des Salzes, in der zweiten der Wassergehalt des bei der betreffenden Temperatur schmelzenden Hydrates oder, wenn es sich um einen Umwandlungspunkt handelt, der beiden miteinander im Gleichgewichte stehenden Hydrate, in der dritten die Temperatur des Schmelz- bzw. Umwandlungspunktes und in der vierten Spalte endlich ist angegeben, um welche Art von Schmelzerscheinung es sich handelt: S bedeutet einen echten Schmelzpunkt von der auf S. 55 u. f. beschriebenen Art, bei dem eine homogene Schmelze entsteht, deren Zusammensetzung gleich derjenigen des festen Hydrates ist. i bedeutet einen „inkongruenten" Umwandlungspunkt, d. h. einen Umwandlungspunkt, bei welchem die Schmelze eine Zusammensetzung hat, die einem Gehalte von mehr Wasser entspricht als eine der beiden festen Phasen enthält. Es ist dies die Umwandlungserscheinung, wie sie unter normalen Verhältnissen, z. B. beim Natriumsulfat, beobachtet wird (vgl. S. 95). k bedeutet einen „kongruenten Umwandlungspunkt", d. h. einen solchen, bei welchem die Zusammensetzung der flüssigen Phase zwischen denjenigen der beiden festen Phasen liegt. Ein solcher Punkt entsteht nach S. 98, wenn eine rückläufige Löslichkeitskurve von der Löslichkeitskurve eines anderen Hydrates oder des wasserfreien Salzes geschnitten wird.

Tabelle VII.

		Kristallwasser		Temperatur Grad	
Salzsäure	HCl	3		— 24,9	S
		3	2	— 27,5	k
Salpetersäure	HNO_3	3		— 18,5	S
		3	1	— 42	k
		1		38	S
		1	0	— 66,3	k
Schwefelsäure	$SO_3 \cdot 5\,H_2O = SO_4H_2 \cdot 4\,H_2O$	5		— 25	S
	$SO_3 \cdot 3\,H_2O = SO_4H_2 \cdot 2\,H_2O$	5	3	— 50	k
		3		— 38,9	S
	$SO_3 \cdot 2\,H_2O = SO_4H_2 \cdot H_2O$	3	2	— 41	S
		2		+ 8,53	S
	$SO_3 \cdot H_2O \;= SO_4H_2$	2	1	— 38	k
		1		+ 10,35	S
	$SO_3 \cdot \frac{1}{2}\,H_2O = \frac{1}{2}\,S_2O_7H_2$	1	$\frac{1}{2}$	— 12	k
		$\frac{1}{2}$		+ 36	S
Natriumchlorid	NaCl	2	0	+ 0,15	i
Natriumbromid	NaBr	2	0	+ 50,7	i
Natriumjodid	NaJ	5	2	— 13,5	i
		2	0	+ 65	i
Natriumkarbonat	$NaCO_3$	10	7	+ 31,85	i
		7	1	+ 35,1	i
Dinatriumphosphat	Na_2HPO_4	12	7	+ 36,4	i
Natriumsulfit	Na_2SO_3	7	0	+ 33	i
Natriumsulfat	Na_2SO_4	10	0	+ 32,383	i
Natriumacetat	$NaC_2H_3O_2$	3	0	+ 58	i

Kristallwasser		Temperatur Grad	
7	5	— 24	i
5	4	— 17,7	i
4	3½	+ 5	i
3½		+ 15,5	S
3½	2	+ 5	k
2	1	+ 12	i
1		+ 64,3	S
4	2	— 33	i
2	1	+ 32,5	i
12		— 16,4	S
12	8 α	— 16,8	k
8 α	6	— 3,4	i
6	4	+ 116,67	i
12	7	+ 1,8	i
7	6	+ 48	i
6	1	+ 68	i
6 α	4	+ 29,8	i
4	2	+ 45,3	i
2	0	+ 60	i
6	2	+ 66,5	i
7	6	+ 39,0	i
4	3	— 30	i
3		+ 6,5	S
3	2½ ca.	+ 6,5	k
2½		+ 12,5	S
2½	1½	+ 11,5	k
1½	1	+ 26	i
4	2½	— 5	i
2½	1	+ 34	i
8/3	1	+ 74	i
9	6	— 20	i
6	3	+ 24,5	i
7	4	+ 56,6	i
4	1	+ 75,8	i
6		+ 37	S
6	3½	+ 27,4	k
3½		+ 32,5	S
3½	2½	+ 30	k
2½		+ 56	S
2½	2	+ 55	k
2		+ 73,5	S
2	0	+ 66	k

[illegible] morphen Formen vor, von denen nur die eine [illegible]

[illegible] einer zweiten, überall metastabilen β-Form vor. [illegible] liegt bei 30,2°, aber im metastabilen, für das [illegible]

3. Verschiedene Formarten.

Die Frage, ob die Formart des zu lösenden Stoffes von Einfluß auf seine Löslichkeit ist, speziell ob er im flüssigen oder im festen Zustande leichter löslich ist, haben schon LAVOISIER[1]) und GAY-LUSSAC[2]) diskutiert. Der erstere hat sie bejaht, der letztere verneint. In neuerer Zeit ist dann von W. ALEXEJEW[3]) die Frage wieder aufgenommen und wertvolles experimentelles Material zur Lösung derselben beigebracht worden. Seine theoretischen Darlegungen über diesen Punkt sind aber unbefriedigend und leiden namentlich unter der früher so verbreiteten mißverständlichen Auffassung der Übersättigungserscheinungen, nach welchen im Umwandlungspunkte eine mit der Lösung vor sich gehende Veränderung angenommen wird.

Infolge der Klärung, welche die Auffassung der Löslichkeitserscheinungen namentlich unter dem Einfluß der Phasenlehre und der Thermodynamik in neuerer Zeit erfahren hat, kann man die hier auftretenden Erscheinungen jetzt vom theoretischen Standpunkte vollständig überblicken[4]).

Dabei dienen die gleichen Sätze wie früher bei Besprechung der polymorphen Formen als Grundlage, nämlich:

Zwei Formen, die miteinander im Gleichgewichte stehen, haben die gleiche Löslichkeit. In allen anderen Fällen ist die stabile Form schwerer löslich als die metastabile.

Der auf S. 92 gegebene Beweis dieser Sätze setzt nämlich nichts voraus, wodurch seine Anwendbarkeit auf den dort betrachteten Fall der polymorphen Umwandlung beschränkt würde.

Es sollen nun die verschiedenen hier denkbaren Kombinationen auf Grund der angeführten Sätze betrachtet werden.

a) Fester und flüssiger Zustand.

Aus unseren Grundsätzen folgt, daß im Schmelzpunkt, wo die feste mit der flüssigen Phase im Gleichgewichte steht, beide die gleiche Löslichkeit haben müssen, daß dagegen unterhalb desselben die feste Form als die stabile schwerer löslich ist als die metastabile flüssige[5]). Oberhalb des Schmelzpunktes müßten sich dann die Verhältnisse umkehren, doch ist es nur eine theoretische Fiktion, hier von einer Löslichkeitskurve des festen Stoffes zu sprechen, da es bekanntlich nicht gelingt, feste Stoffe als solche über den Schmelzpunkt zu erhitzen.

Es ist aber dabei zu beachten, daß hier nicht der Schmelzpunkt des Bodenkörpers an sich in Frage kommt, sondern eine häufig sehr viel tiefer liegende Temperatur, da ja die schmelzende Substanz Lösungsmittel bis zur Sättigung aufnimmt, wodurch ihr Schmelzpunkt erniedrigt wird. Diese Erniedrigung läßt sich nach der VAN'T HOFFschen Formel berechnen, wenn die Löslichkeit im flüssigen Zustande bekannt ist; sie kann sehr erheblich sein, wenn dieselbe groß ist. So schmilzt

Benzoesäure	rein bei	121,4°,	unter	Wasser	bei	98°
Phenol	„ „	42,7°,	„	„	„	2°
Bernsteinsäurenitril	„ „	53°,	„	„	„	18,5°
Wasser	„ „	0°,	„	Äther	„	—3,85°
Resorzin	„ „	110°,	„	Benzol	„	95,5°.

[1]) Oeuvres 1, 306.
[2]) C. R. 8, 1000 (1839).
[3]) Wied. Ann. 28, 328 (1886).
[4]) ROTHMUND, Zeitschr. f. phys. Chem. 26, 484 (1898).
[5]) J. WALKER, Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 193 (1890).

In der Fig. 55 sind diese Verhältnisse nach meinen Beobachtungen an den beiden zuletzt genannten Stoffen dargestellt.

AB ist die Löslichkeitskurve des festen Resorzins. Sie beginnt bei dem nicht eingezeichneten kryohydratischen Punkte und verläuft dann nach oben ansteigend bis zu dem Punkte B, in dem sie die Löslichkeitskurve für den Stoff im flüssigen Zustande schneidet. Die letztere hat hier die gewöhnliche Form mit einer oberen kritischen Lösungstemperatur. Sie ist auch unterhalb B realisierbar, wenn auch im metastabilen Gebiete. Daß hier die Löslichkeit für die flüssige Phase größer ist als für die feste, daß also das gegenseitige Verhältnis der beiden Kurven tatsächlich so ist, wie in der Figur angegeben, ist den vorausgeschickten allgemeinen Sätzen leicht zu entnehmen.

Der Schnittpunkt B der beiden Kurven ist der Schmelzpunkt unter dem Lösungsmittel. Es ist dies ein sogenannter vierfacher Punkt, da hier die vier Phasen: fester Stoff, erste und zweite flüssige Schicht und Dampf miteinander im Gleichgewichte stehen. Da das System aus zwei Stoffen zusammengesetzt ist, so sagt das Phasengesetz hier aus, daß ein Nebeneinanderbestehen dieser vier Phasen nur bei einer einzigen Temperatur möglich ist und daß dann auch alle anderen den Zustand bestimmenden Größen wie der Druck oder die Konzentration der einzelnen Phasen nur einen ganz bestimmten Wert haben können[1].

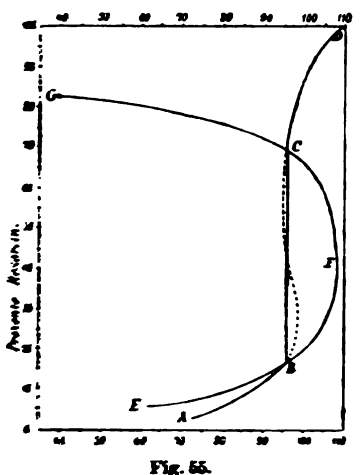


Fig. 55.

Da das feste Resorzin in diesem Punkte auch mit der zweiten flüssigen Phase im Gleichgewichte sich befindet, so folgt, daß auch der senkrecht oberhalb B liegende Punkt C der Löslichkeitskurve der Flüssigkeit ein Punkt der Löslichkeitskurve des festen Stoffes sein muß.

Zwischen B und C geht die Kurve offenbar vertikal geradlinig nach oben. Denn die Temperatur bleibt ja konstant, wenn man den beiden flüssigen Phasen in Gegenwart eines Überschusses des festen Stoffes Wärme zuführt. Diese Wärme wird dann zum Schmelzen des festen Stoffes verbraucht und infolgedessen wird sich die relative Menge der beiden flüssigen Phasen verändern; es wird mehr und mehr von der an dem aufzulösenden Stoff — in dem gewählten Beispiel also an Resorzin — reicheren flüssigen Phase entstehen. In der graphischen Darstellung entspricht dies einem Hinaufrücken des Punktes, da ja in dem von der Kurve $EBCG$ umschlossenen Gebiete, das die heterogenen Zustände umfaßt, die Abszisse die Gesamtkonzentration der beiden Phasen darstellt, während jede einzelne Schicht, wenn wir uns auf der Linie BC bewegen, in ihrer Konzentration unverändert bleibt. Endlich verschwindet die an Resorzin ärmere Schicht vollständig: und zwar ist dies offenbar der Fall, wenn wir im Punkte C angelangt sind. Denn hier ist die Gesamtkonzentration derjenigen der einen flüssigen Phase gleich geworden, was nur eintreten kann, wenn die andere flüssige Phase verschwunden ist. Von dem Punkte C aufwärts ändert sich wieder die Temperatur mit der Konzentration. Es wird also dann die Löslichkeitskurve in der Richtung nach rechts oben weiter verlaufen und im Schmelzpunkte des Bodenkörpers D, welchem die Konzentration 100 entspricht, ihr Ende finden. Das letzte Stück derselben kann man natürlich auch als die Gefrierpunktskurve des Bodenkörpers auffassen; es wird demnach in der Nähe des Schmelzpunktes geradlinig sein, wenn der Molekularzustand des Lösungsmittels in diesem Gebiete keine Änderung erfährt.

[1] Man vgl. die Darstellung der Phasenregel von [illegible] im VI. Bd. dieses Werkes.

Aus dieser Darstellung läßt sich mit Zugrundelegung des Diagramms voraussehen, was hier unter verschiedenen Bedingungen eintreten wird.

In dem Gebiete rechts von dem Linienzug *ABFCD* bleibt die Lösung unter allen Umständen homogen. In dem Gebiete zwischen den Kurven *AB* und *EB* ist eine homogene, aber für den festen Stoff übersättigte Lösung möglich.

In dem Gebiete *EBCG* können zwei flüssige Phasen nebeneinander bestehen, doch sind sie übersättigt für den festen Stoff.

Die geschlossene Fläche *BCF* umfaßt das Gebiet, in welchem zwei flüssige Phasen in stabilem Zustande anwesend sein können.

In dem Raume *GCD* endlich ist eine flüssige Phase möglich, die für den festen Stoff übersättigt ist.

Die Löslichkeitskurve des festen Stoffes setzt sich aus drei Teilen zusammen, den im allgemeinen krummlinigen Stücken *AB* und *CD* und der Geraden *BC*, welche sich in zwei scharfen Knicken an die beiden anderen Stücke ansetzt. Es liegt nun nahe zu fragen, ob hier nicht auch wie bei der J. THOMSON-VAN DER WAALSschen Kurve in dem Diagramm für das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf eine theoretische Kurve denkbar ist, welche ohne Unstetigkeit verläuft und dadurch aus der angegebenen empirischen Kurve sich bildet, daß man die beiden krummlinigen Stücke durch ein an beide sich ohne Knick ansetzendes Kurvenstück verbindet. Man sieht sofort, daß dieses Verbindungsstück im einfachsten Falle S-förmig gekrümmt sein müßte, wie in der Figur punktiert angegeben. Diese Form hat man als die theoretische Löslichkeitskurve anzusehen. Aber sie hat nur eine fiktive Bedeutung und entspricht ebenso wie die JAMES THOMSON-VAN DER WAALSsche Kurve unrealisierbaren Zuständen, wie auf S. 54 bewiesen worden ist.

Bei den vorausgegangenen Überlegungen, durch welche die Beziehungen zwischen der Löslichkeit im festen und im flüssigen Zustande, wenigstens nach der qualitativen Seite, vollkommen zu überblicken sind, war vorausgesetzt worden, daß die Löslichkeitskurve sowohl im festen als im flüssigen Zustande die normale, d. h. die in der Regel vorkommende Form haben, daß also die Löslichkeit des festen Stoffes immer mit der Temperatur zunimmt und daß für die beiden flüssigen Phasen eine obere kritische Lösungstemperatur besteht und in dem in Frage kommenden Gebiete kein Maximum oder Minimum der Löslichkeit auftritt. Treten abnorme Verhältnisse auf, wie eine untere kritische Lösungstemperatur oder eine mit der Temperatur abnehmende Löslichkeit, so werden die Erscheinungen natürlich dadurch modifiziert, doch läßt sich durch ähnliche Betrachtungen, wie die vorausgehenden immer leicht angeben, wie sie sich in jedem einzelnen gestalten. Da jedoch Beispiele hierfür noch nicht eingehender untersucht sind, soll nicht näher darauf eingegangen werden.

Ein theoretisch interessanter, wenn auch bisher nur ziemlich selten beobachteter Fall verlangt jedoch eine eingehendere Besprechung. Denken wir uns in Fig. 55 die Löslichkeitskurve des festen Stoffes weiter und weiter nach rechts verschoben. Es könnte dies z. B. der Fall sein, wenn wir den Bodenkörper durch einen solchen von höherem Schmelzpunkt ersetzen, der dem ersten aber doch chemisch so nahe steht, daß dies an der Löslichkeitskurve der beiden flüssigen Phasen keine wesentliche Änderung hervorbringt. Es wird dann das Gebiet, in welchem die beiden flüssigen Phasen im stabilen Zustande nebeneinander bestehen können, kleiner, und es kann dann auch vorkommen, daß die Löslichkeitskurve des festen Stoffes ganz aus dem Gebiete, in dem die flüssigen Phasen vorkommen, hinausrückt. Es ist in diesem Eall klar, daß die Kurve nicht mehr S-förmig sein kann, denn diese Form führt ja, wie wir gesehen haben, notwendig zu einer Trennung in zwei flüssige Phasen. Aber eine an diesen Verlauf erinnernde Form wird sie doch noch haben, sie wird dann über ein langes Stück annähernd gerade sein.

Ein derartiger Fall ist von W. ALEXEJEW bei Salizylsäure und Wasser beobachtet worden. Während die Benzoesäure bei 98° unter Wasser schmilzt und also hier ein Schneiden der beiden Löslichkeitskurven stattfindet, bewirkt die Substitution der Hydroxylgruppe in der Orthostellung, daß einerseits die kritische Lösungstemperatur von 115,5° auf 90,5° herabgesetzt wird, andererseits der Schmelzpunkt von 121,4° auf 155° steigt. Diese beiden Einwirkungen haben ein Auseinandergehen der Kurven zur Folge, so daß hier ein Schneiden nicht mehr stattfinden kann.

Fig. 56 stellt nach ALEXEJEW den Verlauf in diesem Falle dar. Es fällt in der Löslichkeitskurve *bb* der festen Säure sofort das lange, annähernd gerade und senkrechte Stück auf, was ja auch die theoretischen Überlegungen für diesen Fall hatten voraussehen lassen. Auch zeigt die Figur, daß die Löslichkeit der festen Säure im ganzen Gebiete kleiner ist als diejenige der flüssigen, daß also, wenn zwei flüssige Phasen vorkommen, dieser Zustand immer metastabil sein wird.

Das gleiche hat die direkte Beobachtung ergeben. Erhitzt man die Säure mit Wasser, so tritt kein Schmelzen derselben ein, sondern bis zum Schmelzpunkte der Säure kann eine homogene Lösung neben der festen Säure bestehen. Kühlt man dann bei Anwesenheit eines Keimes der festen Substanz ab, so treten natürlich die gleichen Erscheinungen in umgekehrter Reihenfolge auf. Wenn man aber das Ganze hoch genug erhitzt hatte, um die festen Keime zu zerstören, so bleibt die Lösung beim Abkühlen für die feste Säure übersättigt und es kann sich dann eine zweite flüssige Schicht ausscheiden. So konnte ALEXEJEW die Löslichkeitskurve *aaa* für die geschmolzene Säure ziemlich weit hinab verfolgen. Ein Kristall der festen Säure bewirkt aber immer ein Verschwinden der zweiten Schicht. ALEXEJEW hatte geglaubt, daß bei dem höheren Erhitzen eine Veränderung der Lösung, ein Übergang in die isomere Lösung der flüssigen Säure vor sich gehe. Es handelt sich aber nur darum, ob Keime der festen Substanz anwesend sind oder nicht.

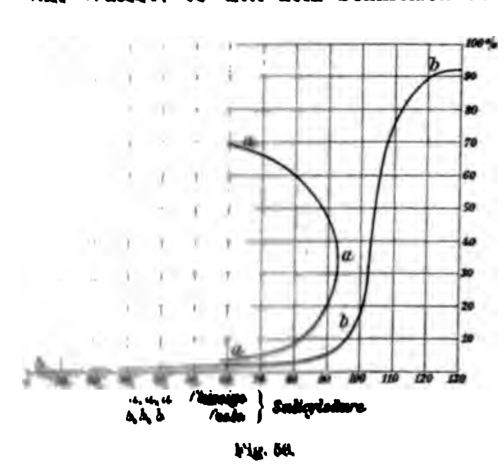


Fig. 56.

Ein ähnliches Verhalten ist von H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM am Kaliumsalze des Trinitrophenylnitramins[1]) beobachtet worden.

Einen analogen interessanten Fall bei einer unteren kritischen Lösungstemperatur hat vor kurzem F. H. BÜCHNER[2]) bei der Kohlensäure mit *m*-Nitrophenol aufgefunden.

b) Fester und gasförmiger Zustand.

Wenn eine gasförmige Phase in Betracht kommt, so spielt natürlich der Druck eine große Rolle. Denn durch Veränderung desselben kann man ja der Löslichkeit eines Gases alle beliebigen Werte erteilen.

Es wird ein Stoff als Gas die gleiche Löslichkeit haben wie im festen Zustande, wenn der Druck dem Drucke des gesättigten Dampfes gleich ist. Ist er kleiner als der letztere, so wird der Stoff im gasförmigen Zustande schwerer, ist er größer, so wird er leichter löslich sein als im festen Zustande. Oder wir können auch sagen, wenn wir die Verhältnisse unter Atmosphärendruck betrachten:

1) [illegible] Chem. 3, 257 (1889).
2) [illegible] phys. Chem. 54, 681 ([illegible]).

Im „Siedepunkte“ des festen Stoffes, das ist hier auch die Temperatur, bei welcher der Dampfdruck eine Atmosphäre ist, haben Dampf und fester Stoff gleiche Löslichkeit; unterhalb desselben ist der feste Stoff, oberhalb der Dampf schwerer löslich.

c) Flüssiger und gasförmiger Zustand.

Hier sind ähnliche leicht zu überblickende Verhältnisse vorauszusehen. Nur ist zu beachten, daß durch die Aufnahme von Lösungsmittel seitens der Flüssigkeit der Siedepunkt erhöht wird. Für diesen veränderten Siedepunkt gelten aber dann genau die gleichen Gesetze wie oben.

4. Einfluß der Korngröße.

Bisher war angenommen worden, daß die Löslichkeit bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck einen bestimmten Wert hat, der außer von der Menge des anwesenden Bodenkörpers auch von dem Grade seiner Verteilung unabhängig ist. Diese Voraussetzung trifft immer zu, wenn die Teilchen des aufzulösenden Stoffes nicht zu klein sind. Bei Dimensionen von etwa 2 μ abwärts wird aber eine Abhängigkeit der Löslichkeit von der Korngröße merklich, und zwar liegt sie in der Richtung, daß kleine Kristalle leichter löslich sind als große.

Es ist eine aus den Erfahrungen beim analytischen Arbeiten längst bekannte Tatsache, daß jeder Niederschlag bei längerem Stehen grobkörniger wird, weshalb man auch in der Regel die Niederschläge, namentlich wenn sie die Neigung haben durchs Filter zu gehen, vor dem Abfiltrieren längere Zeit in Berührung mit der Lösung stehen läßt. Bei höherer Temperatur geht dieser Vorgang wie alle chemischen Reaktionen schneller vor sich, weshalb es sich häufig empfiehlt, die Niederschläge in der Hitze zu fällen. Es deutet dieses Verhalten darauf hin, daß mit der Zeit die kleineren Teilchen verschwinden und die größeren wachsen, daß also die ersteren leichter löslich sind als die letzteren [1]).

In neuerer Zeit hat sich auch bei verschiedenen auf diesen Punkt gerichteten Untersuchungen dieser Unterschied genauer beobachten und messen lassen.

Besonders ausführlich studiert wurde in dieser Hinsicht das Quecksilberoxyd [2]). Früher war man allgemein der Meinung, daß dieses ähnlich wie das Quecksilberjodid in zwei verschiedenen polymorphen Formen auftreten könne, einer gelben, die z. B. beim Fällen aus wässeriger Lösung und einer roten, die bei der Oxydation durch Erhitzen des Metalles in Sauerstoff oder durch trockenes Erhitzen von Quecksilbernitrat entsteht. Ostwald hat zuerst nachgewiesen, daß es sich hier nicht, wie von E. Cohen angenommen wurde, um Polymorphie, sondern um Unterschiede in der Korngröße handelt. Das gelbe Oxyd zeigt, wie sich aus der Messung der elektromotorischen Kraft ergibt, eine etwas größere Löslichkeit als das rote. Der Unterschied beträgt: nach E. Cohen, der von dem gemessenen Werte der elektromotorischen Kraft ausging, etwa 5%, nach Ostwald, der die Löslichkeit aus der Umsetzung mit Kaliumchlorid bestimmte, etwa 7%. Daraus müßte man, wenn es sich um Polymorphie handelte, schließen, daß die rote Form die stabile sei. Dem widerspricht jedoch die Tatsache, daß man durch Zerreiben das rote Oxyd leicht in das gelbe verwandeln kann. Auch erhält man für die Löslichkeit des letzteren keinen konstanten Wert, sondern Zahlen, die um so höher werden, je feiner die Verteilung und je heller daher die Färbung

---

[1]) Ostwald, Die wissensch. Grundlagen der analytischen Chemie, 3. Aufl. 1901, S. 15.

[2]) Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. **18**, 159 (1895); **34**, 495 (1900); E. Cohen, ebenda **34**, 69 (1900); G. A. Hulett, ebenda **37**, 385 (1901); **47**, 357 (1903); K. Schick, ebenda **42**, 155 (1902).

ist. Später ist es HULETT gelungen, durch sehr sorgfältige Verteilung des Oxy
so daß der Durchmesser der Teilchen 0,1 μ und weniger betrug, eine Erhöhu
der Löslichkeit auf das dreifache des Wertes zu erzielen, der bei Teilchen v
größeren Dimensionen beobachtet wird.

Auch bei anderen Stoffen, bei Calciumkarbonat, Calciumjodat, Gips u
Baryumsulfat wurde eine zum Teil sehr erhebliche Erhöhung der Löslichk
durch feine Verteilung beobachtet.

Endlich sind auch von H. VON STEINWEHR[1]) Beobachtungen an der elekt
motorischen Kraft von Normalelementen gemacht worden, aus denen hervorge
daß fein zerriebenes Merkurosulfat eine größere elektromotorische Kraft u
also auch eine größere Löslichkeit zeigt als größere Teile desselben Salzes. D
Unterschied war auch nach einem Monat nicht kleiner geworden. Darauf dürft
auch die bis zu 0,5 Millivolt betragenden Unterschiede beruhen, welche bei Norma
elementen, die mit Merkurosulfat von verschiedener Herkunft hergestellt worde
beobachtet werden.

Diese Erscheinungen können unter Umständen die Resultate von Löslic
keitsbestimmungen beeinflussen. Als normale Löslichkeit hat man natürlich d
Konzentration anzusehen, bei welcher die Lösung mit Kristallen von solche
Dimensionen im Gleichgewichte steht, daß eine weitere Vergrößerung derselbe
sie nicht mehr verändert. Beim Gips z. B. ist nachgewiesen worden, daß di
schon von 2 μ aufwärts erreicht ist. Es ist also im allgemeinen nur bei auße
gewöhnlich feiner Verteilung eine anomale Löslichkeit zu erwarten. Aber auc
in diesem Falle werden ja in der Regel die feinsten Teilchen zuerst aufgelös
und es werden daher schließlich bei der Erreichung des Gleichgewichtszustand
nur mehr größere Teilchen anwesend sein. Bei sehr schwer löslichen Stoffe
jedoch können auch im Endzustande noch genügend fein verteilte Körner zurüc
bleiben, um der Löslichkeit einen anomalen Wert zu erteilen. Dasselbe kan
eintreten, wenn man zuerst mit größeren Kristallen eine annähernde Sättigun
herbeiführt und dann noch fein verteiltes Pulver in die Lösung hineinbringt.
den meisten Fällen aber wird sich der Fehler leicht vermeiden lassen, wenn m
den Versuch genügend lange fortsetzt, jedenfalls so lange, bis die Löslichk
nicht mehr weiter abnimmt. Es werden dann eben die kleineren leichter lö
lichen Teilchen in Lösung gehen und so der Wert der normalen Löslichk
erreicht werden. Höchstens bei sehr schwer löslichen Salzen, wie es etwa d
Merkurosulfat in konzentrierten Lösungen anderer Sulfate ist, scheint es na
der angeführten Beobachtung von H. v. STEINWEHR, daß die Erreichung des Gleic
gewichtszustandes sehr lange Zeit erfordert.

In theoretischer Beziehung ist dieses merkwürdige Verhalten auf die Ob
flächenspannung an der Grenze des festen Körpers und der Lösung zurück
führen. Wenn man auch bei festen Körpern eine zuverlässige Messung d
selben nicht hat ausführen können, so kann doch kein Zweifel sein, daß au
an der Grenzfläche fest-flüssig eine Kraft wirksam ist, die der Oberflächenspannu
an der Grenzfläche gasförmig-flüssig analog ist und wie diese die Oberfläche
verkleinern strebt. Daraus folgt dann, worauf schon P. CURIE[2]) und W. GIBB
lange vor der Ausführung der erwähnten, diese Auffassung bestätigenden Beoba
tungen hingewiesen haben, daß die kleineren Kristalle unbeständiger sind als
großen und daß also auch auf dem Wege durch die Lösung ein Wachsen
letzteren auf Kosten der ersteren vorauszusehen ist.

Leichter verständlich ist das Verhalten von Flüssigkeiten oder Gas
da man hier in der Grenzflächenspannung eine der Beobachtung zugängli

[1]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde **25**, 205 (1905); Ref. in Beibl. zu den Ann. d. Pl
1906, S. 43.

[2]) Bull. Soc. Min. **8**, 145 (1885).

[3]) Thermodynamische Studien, Deutsche Übersetzung, Leipzig **1892**, S. **376**.

Größe hat. Ebenso wie nach Lord KELVIN[1]) der Dampfdruck einer Flüssigkeit über einer stark gekrümmten konvexen Fläche größer ist, als über einer ebenen, hat man auch feinen Tröpfchen einer Flüssigkeit einen höheren osmotischen Druck der gesättigten Lösung und dementsprechend auch eine größere Löslichkeit zuzuschreiben als einem größeren Tropfen. Denn wenn ein kleiner Tropfen sich mit einem größeren vereinigt, so leistet dabei die Oberflächenspannung eine gewisse Arbeit, da ja die gesamte Oberfläche verkleinert wird. Lassen wir nun den gleichen Vorgang auf einem anderen ebenfalls isothermen und umkehrbaren Wege zurückgehen, so muß dazu der gleiche Betrag an Arbeit aufgewendet werden. Wir können nun diesen Vorgang uns auf dem Wege durch die Lösung ausgeführt denken, indem wir von dem großen Tropfen eine gewisse Menge der Flüssigkeit sich auflösen und in Form eines kleinen Tropfens ausscheiden lassen. Dieser Vorgang erfordert aber nur dann Arbeit, wenn mit ihm eine Erhöhung des osmotischen Druckes und also auch der Sättigungskonzentration verbunden ist, wenn also der kleine Tropfen leichter löslich ist als der große.

Eine Bestätigung dieser Schlüsse kann man in der Erscheinung sehen, daß wenn sich aus einer Flüssigkeit eine zweite flüssige Phase abscheidet, die zuerst auftretende milchige Trübung sehr bald zur Bildung größerer Tropfen und dann zur Trennung in zwei Schichten führt, daß also hier die kleinen Tropfen eine sehr geringe Beständigkeit zeigen. Messungen hierüber liegen nicht vor und dürften auch, da die Vergrößerung der Oberfläche hier sehr rasch vor sich geht, nicht so leicht ausführbar sein, wie bei festen Stoffen.

Bei sehr kleinen Dimensionen der ausgeschiedenen Tropfen scheinen nach der Hypothese, welche von J. H. VAN'T HOFF und G. DONNAN zur Erklärung der kritischen Trübung aufgestellt wurde, andere Verhältnisse zu bestehen, indem der Wert der Oberflächenspannung unter diesen Umständen nicht mehr konstant ist, wie auf S. 78 dargelegt worden ist.

Eine analoge Schlußweise läßt sich auf Gase anwenden und man kann auf diesem Wege zeigen, daß hier ebenfalls kleine Blasen leichter löslich sind als große.

---

[1]) Proc. Roy. Soc. Edinb. 7, 63 (1870).

Kapitel VIII.

Löslichkeit und chemische Natur.

Auf die Frage nach der Abhängigkeit der Löslichkeit von der chemischen Natur der beiden Stoffe kann man zurzeit nur eine wenig befriedigende Antwort erteilen.

Zunächst liegt das daran, daß das vorliegende Versuchsmaterial kein ausreichendes ist. Denn bisher ist nur ein Gebiet der Löslichkeit in größerem Umfange bearbeitet worden, nämlich die Löslichkeit der Salze in Wasser. So eminent wichtig dieses Gebiet in praktischer Hinsicht ist, so wenig geeignet ist es in theoretischer Beziehung. Denn hier liegen ungewöhnlich komplizierte Verhältnisse vor infolge der elektrolytischen Dissoziation und vielleicht auch infolge von Hydratbildung.

Außer dieser Einseitigkeit und Lückenhaftigkeit des Beobachtungsmaterials kommt aber noch ein Umstand in Betracht, der das Aufstellen von allgemeinen Gesetzmäßigkeiten über Löslichkeit sehr erschwert, nämlich der von Substanz zu Substanz sehr variable und häufig sehr erhebliche Einfluß der Temperatur.

Wenn man die Löslichkeit verschiedener Substanzen bei irgend einer Temperatur miteinander vergleicht, so ist das natürlich ganz willkürlich. Wählt man eine andere Vergleichstemperatur, so werden nicht nur die absoluten Werte der Löslichkeit geändert, sondern auch das Verhältnis wird ein anderes werden, ja es wird häufig vorkommen, daß auch die Reihenfolge der Löslichkeiten sich verschiebt. Ähnlichen Schwierigkeiten begegnet man ja auch auf anderen Gebieten immer da, wo man verschiedene Stoffe in bezug auf eine Eigenschaft vergleichen will, die in verschiedener Weise von der Temperatur abhängt, z. B. bei der Dichte von flüssigen oder festen Stoffen. Aber hier bei der Löslichkeit macht sich diese Unsicherheit um so mehr geltend, als der Temperaturkoeffizient derselben sehr groß nnd von Substanz zu Substanz außerordentlich variabel ist.

Ein Anhaltspunkt darüber, bei welcher Temperatur sich Löslichkeiten vergleichen lassen, fehlt zurzeit vollkommen.

Im folgenden soll versucht werden, einen Überblick über das vorliegende Tatsachenmaterial zu gewinnen und daran sollen einige Bemerkungen theoretischen Inhaltes geknüpft werden; doch kann man aus den angegebenen Gründen nicht erwarten, strenge allgemeine Gesetzmäßigkeiten über die Löslichkeit in ihrem Zusammenhange mit der chemischen Natur zu finden.

1. Nichtelektrolyte.

a) Feste Stoffe.

Wir wollen zunächst den komplizierteren Fall von in Lösung dissoziierten Stoffen ausschließen.

Den alten Grundsatz „similia similibus solvuntur“ findet man überall bestätigt. Kohlenwasserstoffe sind vorzügliche Lösungsmittel für andere Kohlenwasserstoffe, wie auch für diesen nahestehende Stoffe, wie Halogenderivate usw.

Dagegen sind diese Stoffe alle in dem ihnen chemisch fernstehenden Wasser sehr schwer löslich. In letzterem lösen sich dagegen Alkohole, Phenole, Karbonsäuren und überhaupt die eine Hydroxylgruppe enthaltenden Stoffe und zwar im allgemeinen um so leichter, je weniger Kohlenstoff und je mehr Hydroxylgruppen sie enthalten. Wenn man zu den höheren Homologen übergeht, so tritt, wie es ja auch in bezug auf die übrigen Eigenschaften bekannt ist, der Einfluß des Hydroxyls zurück, die Substanz nähert sich mehr den Kohlenwasserstoffen und wird dementsprechend im Wasser immer schwerer, in den Kohlenwasserstoffen und den ihnen nahestehenden Substanzen dagegen immer leichter löslich.

Bei der Besprechung der analogen Erscheinungen bei Flüssigkeiten soll auf diese Frage, die dort theoretisch einfacher und experimentell besser untersucht ist, noch einmal zurückgegriffen werden.

Es ist naheliegend, nach einem Zusammenhange der Löslichkeit mit dem Schmelzpunkte zu suchen, da beide Vorgänge auf einem Übergange vom festen in den flüssigen Zustand beruhen.

Aber schon ein ganz flüchtiger Blick auf die bekanntesten Erfahrungstatsachen läßt sofort erkennen, daß von einem allgemeinen Parallelgehen der Löslichkeit mit dem Schmelzpunkte nicht entfernt die Rede sein kann. Man kann dies nur vermuten bei Substanzen, die einander nahe stehen, und in solchen Fällen hat sich auch wirklich häufig ein annähernder Parallelismus beider Größen auffinden lassen.

Die Versuche und theoretischen Anschauungen von Iwan Schröder hierüber sind bereits früher (S. 52) erwähnt worden. Da man den Schmelzpunkt als den obersten Punkt der Löslichkeitskurve ansehen kann, so wird, wenn die Löslichkeitskurven eine annähernd gleiche Form haben, zu erwarten sein, daß im gleichen Lösungsmittel ein Stoff um so leichter löslich ist, je tiefer er schmilzt. Bei Stoffen, welche eine lineare Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur zeigen, wurde diese Erwartung auch von Schröder bestätigt gefunden, worüber oben schon das nähere angegeben ist.

Eine ähnliche Form der Löslichkeitskurve kann man am ehesten für isomere Stoffe vermuten, und von diesem Gesichtspunkte erklärt sich dann auch das Ergebnis der Versuche und die Zusammenstellung der Messungen anderer Forscher von Th. Carnelley und A. Thomson[1]). Diese fanden den erwarteten Parallelismus in 1755 von 1778 Fällen bestätigt. Ein großer Teil der gefundenen Ausnahmen läßt sich leicht erklären. Auch für Salze von isomeren Säuren stellten sie einen analogen Satz auf, doch waren hier die Ausnahmen zahlreicher.

Andere Untersuchungen haben dann nur zum Teil eine Bestätigung dieses Satzes gebracht. Lobry de Bruyn[2]) fand ihn für die drei Dinitrobenzole in zehn verschiedenen Lösungsmitteln gültig. Dagegen fanden Walker und Wood[3]), daß die drei isomeren Oxybenzoesäuren sich zwar in Aceton, Äther und Benzol der Regel von Carnelley und Thomson fügen, dagegen nicht in wässeriger Lösung. Ebenso fand A. F. Hollemann[4]) eine Bestätigung an den drei Nitrobenzoesäuren bei Lösungen in Chloroform und Alkohol, dagegen Ausnahmen bei wässeriger Lösung, ebenso bei den Lösungen der fünf Dinitroanisole in Methyl- und Äthylalkohol und in Schwefelkohlenstoff ganz unregelmäßige Verhältnisse.

Für die Zahlenwerte der Löslichkeit isomerer Stoffe in verschiedenen Lösungsmitteln haben Carnelley und Thomson ebenfalls eine interessante Beziehung aufgestellt, nämlich daß das Verhältnis der Löslichkeiten von zwei Isomeren in verschiedenen Lösungsmitteln das gleiche ist.

---

[1]) Carnelley: Philos. Mag. V, **13**, 180 (1882); Carnelley und Thomson, Journ. chem. soc. **53**, S. 782 (1888).

[2]) Rec. trav. chim. **13**, 116 (1894).

[3]) Journ. chem. soc. 1898, S. 618.

[4]) Rec. trav. chim. **17**, 249 (1898); **22**, 273 (1903).

Bezeichnet man mit c_1', c_1'', c_1''', ... die Löslichkeit eines Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln und mit c_2', c_2'', c_2''', ... die Löslichkeit eines mit ihm isomeren Stoffes in den gleichen Lösungsmitteln, so läßt sich diese Beziehung durch die Formel

$$\frac{c_1'}{c_2'} = \frac{c_1''}{c_2''} = \frac{c_1'''}{c_2'''} = \ldots$$

ausdrücken.

Dieser Satz erinnert sofort an einen ganz gleichartigen, der früher auf S. 94 für den Fall polymorpher Formen aufgestellt und bewiesen worden war. Für den hier vorliegenden Fall isomerer Stoffe ist er nicht beweisbar, und es ist ein Analogieschluß, wenn man diese Gesetzmäßigkeit auch auf Isomere auszudehnen sucht, über dessen Berechtigung nur die Erfahrung entscheiden kann.

Carnelley und Thomson haben die Formel bei *m*- und *p*-Nitranilin in dreizehn verschiedenen Lösungsmitteln geprüft und eine ziemlich gute Übereinstimmung gefunden, wie die folgende Tabelle zeigt.

Tabelle VIII.

Lösungsmittel	Löslichkeit von meta	para	Verhältnis
Wasser	0,114	0,077	1,48
Methylalkohol	11,06	9,59	1,15
Äthylalkohol	7,05	5,84	1,21
Propylalkohol	5,65	4,35	1,30
Isobutylalkohol	2,64	1,91	1,38
Isoamylalkohol	8,51	6,29	1,35
Äthyläther	7,89	6,10	1,29
Benzol	2,45	1,98	1,24
Toluol	1,71	1,31	1,31
Cumol	1,15	0,90	1,28
Chloroform	3,01	2,31	1,30
Tetrachlormethan	0,21	0,17	1,24
Schwefelkohlenstoff	0,33	0,26	1,27

Das in der letzten Spalte stehende Verhältnis der beiden Löslichkeiten ist zwar nicht genau konstant, doch kann man aus diesen Daten jedenfalls auf eine angenäherte Gültigkeit der fraglichen Regel schließen.

Die erwähnten Untersuchungen von Lobry de Bruyn an den Dinitrobenzolen, von Walker und Wood an den Benzoesäuren und von A. F. Hollemann an den Nitrobenzoesäuren und den fünf Dinitroanisolen haben jedoch gezeigt, daß der Regel keine allgemeine Gültigkeit zukommt.

Letzteres geht auch daraus hervor, daß schon die erste Regel von Carnelley und Thomson, nach welcher die Reihenfolge der Löslichkeiten mit derjenigen der Schmelzpunkte übereinstimmen sollte, keine allgemeine Geltung hat.

Es zeigen hier die Lösungsmittel, welche assoziiert sind und daher unregelmäßige Dampfdruckkurven aufweisen, häufig Abweichungen, während bei Lösungsmitteln, bei denen die Dampfdruckkurven geradlinig sind, die Regel zuzutreffen scheint, was mit den früher auf S. 52 gegebenen Überlegungen übereinstimmt.

Von Interesse ist ferner die von Henry[1]) und F. Lamoroux[2]) mitgeteilte Tatsache, daß in homologen Reihen die Glieder mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen geringe, die mit einer ungeraden Anzahl hohe Werte der Löslichkeit aufweisen, so daß die Veränderung der Löslichkeit mit dem Kohlenstoffgehalt durch eine zickzackförmige Linie dargestellt wird. Speziell für die

[1]) Compt. rend. **99**, 1157 (1884).
[2]) Compt. rend. **128**, 998 (1899).

Oxalsäurereihe konnte dieser Satz bestätigt werden, wie die Tabelle IX zeigt. Ein analoges Auf- und Absteigen des Schmelzpunktes mit dem Kohlenstoffgehalt hat A. von Baeyer[1]) entdeckt und auch an der Oxalsäurereihe nachweisen können.

Tabelle IX.

Substanz		Schmelzpunkt	Löslichkeit bei 15°	bei 20°
Oxalsäure	$C_2O_4H_2$	189°	7,0	8,6
Malonsäure	$C_3O_4H_4$	132°	70,2	73,5
Bernsteinsäure	$C_4O_4H_6$	185°	5,8	10,6
Glutarsäure	$C_5O_4H_8$	97°	58,7	63,9
Adipinsäure	$C_6O_4H_{10}$	148°	1,4	—
Pimelinsäure	$C_7O_4H_{12}$	114°	—	5,0
Korksäure	$C_8O_4H_{14}$	140°	0,13	0,16
Azelainsäure	$C_9O_4H_{16}$	106°	0,15	0,24
Sebacinsäure	$C_{10}O_4H_{18}$	133°		0,10
Brassylsäure	$C_{11}O_4H_{20}$	114°	unlöslich	

Wenn wir die Löslichkeiten, welche ein und derselbe Stoff in verschiedenen Lösungsmitteln zeigt, miteinander vergleichen, so können wir zunächst in den Fällen, wo wir vom Schmelzpunkte des gelösten Stoffes nicht allzuweit entfernt sind, eine sehr einfache Gesetzmäßigkeit erwarten. Denn dann läßt sich die Löslichkeitskurve als die Gefrierkurve des gelösten Stoffes betrachten. Da nun nach dem Raoultschen Gesetze gleiche molekulare Mengen eines Zusatzes den Gefrierpunkt um den gleichen Betrag erniedrigen, so werden hier in der Nähe des Schmelzpunktes die Löslichkeitskurven des gleichen Stoffes in den verschiedensten Lösungsmitteln zusammenfallen müssen, wenn man sie auf gleiche molekulare Mengen des letzteren bezieht.

Diese einfache Beziehung hat aber unter Umständen auch weit unterhalb des Schmelzpunktes des gelösten Stoffes Geltung. Es sind früher schon die Versuche von Schröder angeführt worden, aus denen dies hervorgeht. Dort wurde auch schon als notwendige Bedingung die lineare Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Konzentration erwähnt. Nur in derartigen Fällen kann man erwarten, daß auch bei weiter Entfernung vom Schmelzpunkte des gelösten Stoffes die Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln, bezogen auf gleiche molekulare Mengen der letzteren, bei gleicher Temperatur den gleichen Wert hat. Ist dagegen Wasser das Lösungsmittel oder sind die beiden Stoffe im flüssigen Zustande nicht vollkommen miteinander mischbar, so treten ganz andere Erscheinungen auf.

b) Flüssigkeiten.

Erfahrungstatsachen.

Auch hier können wir wieder den alten Grundsatz, daß ähnliche Stoffe einander leicht lösen, an die Spitze stellen. Sämtliche Kohlenwasserstoffe sind miteinander und mit den ihnen nahestehenden Stoffen, wie den Halogenderivaten, Schwefelkohlenstoff, Äther usw., vollkommen mischbar. Ähnlich verhalten sich die höheren Alkohole, während bei den niedrigeren der kohlenwasserstoffartige Charakter mehr zurücktritt, so daß z. B. Methylalkohol mit Hexan erst oberhalb 32° vollkommen mischbar wird.

Während die organischen Flüssigkeiten mit wenigen, hauptsächlich bei den niedrigen Gliedern einer homologen Reihe beobachteten Ausnahmen miteinander in allen Verhältnissen mischbar sind, zeigen sie dem Wasser gegenüber ein

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 10, 1286 (1877).

... kommene Löslichkeit viel wenig...
... Gruppen der organischen flüssig...
... ausführlicher besprochen werden. ...
... von vornherein abgesehen werde...
... ohne Zersetzung in Wasser lös...
...wasserstoffe sind sämtlich in Wass...
... des Benzols bei Zimmertempera...
... Auch die konjugierte Löslichkeit d...
... der gleichen Größenordnung. Es i...
... Lösungstemperatur zu erreichen: es i...
..., weil, wie für den Äther nachgewiese...
...peratur erreicht wird.
... Äther verhalten sich ähnlich, doch schei...
... Gruppen die Löslichkeit eher größer zu se...

... Löslichkeit wirkt dagegen Einführung v...
... Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol vollkomme...
... aber schon in der Form der Dampfdruck...
... von der nur teilweisen Löslichkeit nicht meh...
... die Abhängigkeit des Dampfdrucks seine...
... Temperaturen darstellt, zeigt nämlich ein seh...
... Druck innerhalb eines ziemlich großen Konzen...
...ration nahezu unabhängig ist. Die Kurve erinner...
... Isobutylalkohol und Wasser, bei welchen ein...
... und in diesem Gebiete natürlich der Dampf...
... vollkommen gerade ist. Auch kann man der...
...smäßig geringe Mengen von Salzen aus seine...
... Und zwar ist dies bei kleinen Salzmengen nu...
...peraturintervall möglich: die Löslichkeitskurve nimm...
... Ringes an. Man hat sich also die Löslichkeits...
... mit Wasser ebenfalls als einen kleinen Ring, de...
...zustellen entsprechend den Anschauungen von J...

... hohem Grade die Löslichkeit eine konstitutiv...
...ichkeiten der vier Butylalkohole:

CH_3	CH_3	CH_3 CH_3	CH_3 CH_3
CH_2	CH_2	CH	COH
CH_2	CH_2OH ...	CH_2OH	CH_3
CH_2OH	CH_3	Isobutyl-alkohol	tertiärer Buty-alkohol Tri-methylcarbin...
normaler	sekundärer		
7,7	22,0	8,7	vollkomme...
... nicht bekannt	107°	131,5°	mischbar.

... Löslichkeit vom primären zum sekundären und tertiär...
... letztere vollkommen mischbar mit Wasser ist: sein...
...ativ geworden. Der Parallelismus zum Schmelzpunkte i...
... denn gerade das ... unter den vier Isomeren, das b...
... fest ist, der ... (Schmelzpunkt 25°), i...
... mischbar.

... Ann. **14**, 41 (188...

Auch in der aromatischen Reihe finden wir die gleiche starke Erhöhung der Löslichkeit in Wasser durch Einführung einer Hydroxylgruppe. Es geht dies aus dem bekannten Verhalten der Reihe: Benzol, Phenol, Hydrochinon, Pyrogallol sofort hervor, wenn auch die beiden zuletzt genannten Stoffe als fest nicht unmittelbar mit den vorausgehenden vergleichbar sind.

Unter den Aldehyden ist bereits der Propylaldehyd nicht mehr vollkommen mischbar mit Wasser, man kann also schließen, daß der Aldehydsauerstoff etwas weniger erhöhend auf die Löslichkeit wirkt als die Hydroxylgruppe.

Bei den Nitrilen ist ebenfalls der Propionitril das erste bei Zimmertemperatur nicht mehr vollkommen mischbare Glied.

In der Reihe der Ketone ist das Aceton noch vollkommen mischbar, aber schon ziemlich leicht auszusalzen, das nächste Homologe dagegen, das Butanon (Methylaethylketon), zeigt bereits einen sehr weiten Ring mit einer oberen kritischen Lösungstemperatur von 150°, während die untere nicht erreichbar ist.

Es beginnt also in den zuletzt genannten Beispielen die unvollkommene Mischbarkeit mit Wasser bei einem Kohlenstoffgehalt von drei oder vier Atomen.

Verschieden verhalten sich die Amine. Hier scheint das Gebiet, in dem eine Trennung in zwei Phasen eintreten kann, im allgemeinen bei höheren Temperaturen zu liegen, beim Diäthylamin von etwa 120°, beim Triäthylamin von 18° aufwärts. Bei Zimmertemperatur sind dagegen die niedrigeren Glieder der Reihe bis zu einem Kohlenstoffgehalt von fünf Atomen einschließlich vollständig mit Wasser mischbar.

Unter den Basen der aromatischen Reihe unterscheidet sich das Anilin von den fetten Aminen, indem es eine zugängliche untere kritische Lösungstemperatur nicht aufweist und hier auch kein Minimum der Löslichkeit aufgefunden wurde, welches auf die Nähe einer solchen hindeutet. Seine obere kritische Temperatur (167°) liegt 100° über derjenigen des Phenols, während in der Fettreihe die Löslichkeit der Amine erheblich größer ist als diejenige der zugehörigen Alkohole.

Die tertiären Basen der aromatischen Reihe, die Pyridin- und Chinolinderivate, nähern sich dagegen wieder den fetten Aminen, indem für sie eine in der Regel leicht zugängliche untere kritische Temperatur charakteristisch ist. Vollkommene Mischbarkeit zeigen Pyridin, die Pikoline und die Lutidine, beim Kollidin liegt die untere kritische Lösungstemperatur bei +8°, bei den höheren Homologen ist sie nicht bestimmt, doch liegt sie hier jedenfalls tiefer. Eine Lösung von Chinolin in Wasser trübt sich beim Erwärmen, man befindet sich also auch bei diesem Stoffe bei Zimmertemperatur noch auf dem absteigenden Aste der Kurve. Das Nikotin ist der einzige Stoff, bei welchem bisher sowohl eine untere (bei 60°) als eine obere kritische Lösungstemperatur (bei 210°) aufgefunden wurde[1].

Es handelt sich im vorausgehenden nirgends um genau präzisierbare Gesetzmäßigkeiten, schon deshalb, weil es nur unter Beiziehung willkürlicher Annahmen möglich ist, die Löslichkeiten miteinander zu vergleichen, da ja in jedem Falle die Abhängigkeit von der Temperatur eine verschiedene ist. Rationeller dürfte es wohl sein, den Vergleich durchzuführen in bezug auf die kritischen Lösungstemperaturen, die ja auch im vorausgehenden womöglich zur Grundlage gedient haben, aber dabei stößt man auf die praktische Schwierigkeit, daß dieselben nur für eine beschränkte Anzahl von Flüssigkeitspaaren bekannt und für viele, wenigstens beim Arbeiten in Glasgefäßen, gar nicht bestimmbar sein dürften.

Trotz aller dieser Unbestimmtheit, die den im vorausgehenden angegebenen Schlüssen aus dem vorliegenden Versuchsmaterial anhaftet, kann man aber doch erkennen, daß das Verhalten der verschiedenen Flüssigkeiten in bezug auf ihre gegenseitige Löslichkeit kein vollkommen regelloses ist, sondern daß sich hier leicht eine Reihe aufstellen läßt in der Weise, daß Flüssigkeiten, die in dieser

[1]) Hudson, Zeitschr. f. phys. Chem. **47**, 113 (1904).

Reihe weit voneinander abstehen, einander kaum merklich lösen, während die einander nahestehenden vollkommene Mischbarkeit zeigen[1]). Sofort fällt ja die exzeptionelle Stellung auf, welche das Wasser in dieser Hinsicht einnimmt, das nur eine verhältnismäßig kleine Anzahl von organischen Flüssigkeiten auf löst. Das andere Extrem bilden die Kohlenwasserstoffe und die ihnen nahestehenden Substanzen, wie Schwefelkohlenstoff, die Halogenderivate usw. Die niederen Alkohole und niederen Fettsäuren haben ihren Platz mehr in der Nähe des Wassers zu finden, während ihre höheren Homologen den Kohlenwasserstoffen um so näher rücken, je größer ihr Kohlenstoffgehalt ist. Ähnlich verhalten sich die fetten Säuren, denen sich die niedrigeren Ketone und Aldehyde, dann die Nitrile anschließen. Auch hier rückt jeder Stoff den Kohlenwasserstoffen um so näher, je größer sein Kohlenstoffgehalt ist. Wir kommen so auf die folgende Reihe:

Wasser,
niedere Fettsäuren,
niedere Alkohole,
niedere Ketone,
niedere Aldehyde,
Nitrile,
Phenole,
aromatische Aldehyde,
Äther,
Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe,
Schwefelkohlenstoff,
aromatische Kohlenwasserstoffe,
fette gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Natürlich soll die Reihe nur qualitativen Charakter haben. Für eine Schätzung auch nach der quantitativen Seite hin wäre es erforderlich, die Abstände der einzelnen Glieder sehr verschieden groß zu machen; so müßte namentlich das Wasser von den anderen Gliedern ziemlich weit entfernt sein, während andererseits die drei zuletzt genannten Gruppen einander sehr nahe stehen müßten.

Man kann nun fragen, ob sich eine andere Eigenschaft angeben läßt, für welche sich die verschiedenen Flüssigkeiten in der gleichen Reihenfolge anordnen würden und die man dann als maßgebend für den Grad ihrer gegenseitigen Löslichkeit ansehen könnte. Es ist dies mit einiger Annäherung mit der Dielektrizitätskonstante der Fall, wie die folgende Tabelle zeigt:

Tabelle X.

Wasser	81,7	Propylaldehyd	18,5
Ameisensäure	57	Phenol	9
Essigsäure	6,29	Anilin	7,15
Isobuttersäure	2,60	Furfurol	39,4
Methylalkohol	33,2	Äther	4,36
Äthylalkohol	26,5	Chloroform	4,95
Isobutylalkohol	18,7	Schwefelkohlenstoff	2,64
Aceton	20,7	Benzol	2,26
Methyläthylketon	17,8	Hexan	1,88
Acetaldehyd	21,8		

Ein annähernder Parallelismus der beiden Reihen ist unverkennbar, aber andererseits tritt auch sofort hervor, daß von einem genauen Zusammentreffen beider Reihen nicht die Rede sein kann. So sollte man für das Furfurol mit

1) V. Rothmund, Zeitschr. f. phys. Chem. 26, 459 (1898).

der hohen Dielektrizitätskonstante 39,4 vollkommene Mischbarkeit mit Wasser erwarten, für die Isobuttersäure mit dem kleinen Wert 2,60 dagegen eine nur sehr geringe Löslichkeit. Es sind also zweifellos auch noch andere Einflüsse maßgebend. Theoretisch ist ein Zusammenhang beider Größen zu vermuten auf Grund des von Ph. A. Guye[1]) aufgefundenen und theoretisch begründeten Zusammenhanges zwischen der Molekularrefraktion und den Konstanten der van der Waalsschen Zustandsgleichung.

Von anderen Seiten[2]) ist die gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten mit ihrer Assoziation in Zusammenhang gebracht worden. In der folgenden Tabelle stehen die Assoziationsfaktoren der hier hauptsächlich in Frage kommenden Flüssigkeiten bei 20° oder naheliegenden Temperaturen, die von Ramsay und Shields[3]) durch Messung des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie ermittelt wurden.

Tabelle XI.

Wasser	3,68	Isobuttersäure	1,45
Methylalkohol	3,43	Aceton	1,26
Äthylalkohol	2,74	Propionitril	1,45
Butylalkohol	1,94	Schwefelkohlenstoff	1,07
Glykol	2,92	Äther	1,00
Ameisensäure	3,61	Benzol	1,01
Essigsäure	3,62	Chlorbenzol	1,03
Propionsäure	1,77	Nitrobenzol	0,93
Buttersäure	1,58	Anilin	1,05

Es tritt auch in dieser Reihe wieder namentlich das abnorme Verhalten des Wassers, der niederen Alkohole und fetten Säuren hervor, die sehr stark assoziiert sind, während die Kohlenwasserstoffe und ihre Verwandten das andere Extrem bilden.

Ein annähernder Parallelismus mit den Löslichkeitserscheinungen ist auch hier wieder vorhanden. Stoffe mit gleichen oder ähnlichen Werten des Assoziationsgrades sind vollständig miteinander mischbar, während geringe gegenseitige Löslichkeit immer bei großen Verschiedenheiten dieser Größe auftritt. Bedenkliche Ausnahmen zeigen sich aber auch hier, z. B. das Aceton, das nach dem niedrigen Werte seines Assoziationsfaktors 1,26 als schwer in Wasser löslich angenommen werden sollte, oder das Nitrobenzol, welches als nicht assoziiert mit Hexan vollkommen mischbar sein sollte.

Theoretische Betrachtungen.

Es sei nun noch kurz auf die theoretische Seite der Frage eingegangen, unter welchen Umständen man vollkommene Mischbarkeit, unter welchen man eine teilweise Löslichkeit zu erwarten hat.

Bei der Besprechung der Löslichkeitskurve fester Stoffe wurde bereits auf die außerordentliche Wichtigkeit hingewiesen, welche der Dampfdruckkurve eines Flüssigkeitspaares, d. h. der Kurve, die die Abhängigkeit des Partialdruckes des einen der beiden Bestandteile der Lösung von ihrer Konzentration bei konstanter Temperatur darstellt, für das ganze Verhalten dieser Lösung und ganz besonders wieder für Fragen nach der Löslichkeit zukommt.

Es genügt, wenn man nur die eine der beiden Partialdruckkurven berücksichtigt. Denn es läßt sich auf Grund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik nachweisen, daß diese beiden Kurven von einander abhängig sind; diese Abhängigkeit ist durch eine von Duhem[4]), Nernst[5]) und Margules[6]) aufgestellte

[1]) Thèse, S. 105. Paris 1891.

[2]) Le Chatelier, Annales des mines 11, 216 (1897); R. A. Lehfeldt, Phil. mag. (V.) 47, 285 (1899).

[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 433 (1893).

[4]) Ann. de l'École norm. sup. (3) 4, 9 (1887).

[5]) Theor. Chem., 1. Aufl., 1893, S. 104.

[6]) Sitzungsber. der Wiener Akad. (2) 104, 1243 (1895). Vgl. auch F. Dolezalek, Zeitschr. f. phys. Chem. 26, 321 (1898); Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem., 2. Aufl., 2, 2, 639; F. Gahl, Zeitschr. f. phys. Chem. 33, 178 (1900).

[illegible] Zusammensetzung [illegible] es würde also [illegible] der vorhandenen [illegible] Vermehrung derselben [illegible] Bildung von zwei Schichten [illegible]

[illegible] Beziehungen gelten für den [illegible] de Lille. Mémoire XIII. [illegible] S. 469.

Wenn C und D die Punkte sind, welche die schließliche Zusammensetzung dieser Schichten angeben, so ist sofort ersichtlich, daß diese Punkte auf einer Parallelen zur Abszissenachse liegen müssen. Der tatsächliche Verlauf der Dampfdruckkurve wird dann gegeben sein durch die „empirische Isotherme" $OCFDE$, die sich aus den beiden im allgemeinen krummlinigen Stücken OC und DE und der Geraden CD zusammensetzt. Denn wenn wir von der reinen Substanz im Punkte E ausgehen und ihr etwas von der zweiten zusetzen, so löst diese sich anfangs in der ersten auf und der Dampfdruck sinkt. Bei weiterem Zusatze erreicht dann die Konzentration der Lösung den Sättigungspunkt D, was zur Folge hat, daß sich die zweite Flüssigkeit als neue Phase abscheidet. Setzen wir nun noch mehr von ihr hinzu, so vermehrt sich dadurch die Menge der neu entstandenen Phase, die Konzentration der beiden und folglich auch der Dampfdruck bleibt aber dabei ungeändert. Daher entspricht der Verlauf der Kurve von D an einer geraden Linie bis zum Punkte C, in dem die erste flüssige Phase verschwindet. Von da ab ändert sich der Dampfdruck wieder, wenn man weitere Mengen des zweiten Stoffes hinzufügt, und zwar wird er dadurch kleiner und schließlich null, wenn die Menge des ersten Stoffes gegenüber derjenigen des zweiten verschwindet.

Von den Teilen der theoretischen Isotherme ist, wie wir gesehen haben, das Stück AB unrealisierbar, also die dritte Konzentration F, bei der die Parallele zur Abszissenaxe die Kurve schneidet, unmöglich erreichbar. Dagegen wäre vom theoretischen Standpunkte gegen die Realisierbarkeit der Stücke AC und BD nichts einzuwenden. Sie würden übersättigten Lösungen entsprechen, die sich jedoch bei Flüssigkeiten bisher noch nicht mit Sicherheit haben nachweisen lassen.

Durch diese Überlegungen ist die Frage nach der gegenseitigen Löslichkeit von Flüssigkeiten auf die Frage nach der Form der Dampfdruckkurve zurückgeführt. Man hat also zu erwarten, daß in allen Fällen, in denen die Kurve ganz oder annähernd geradlinig verläuft, die beiden Flüssigkeiten von einer Entmischung sehr weit entfernt sind. Dies ist nach den Messungen von Zawidsky[1]) z. B. der Fall bei Gemischen der Kohlenwasserstoffe miteinander oder mit ihren Halogenderivaten oder mit Äther.

Wenn die Dampfdruckkurve eine starke Krümmung aufweist, so wird man auch, wenn sie ohne Maximum oder Minimum verläuft, wenn also eine Entmischung wirklich nicht eintritt, annehmen müssen, daß das betreffende Flüssigkeitspaar von dem Zustande, in welchem eine Entmischung stattfindet, nicht mehr weit entfernt ist. Es werden also dann Temperaturänderungen oder Zusätze anderer Substanzen leicht solche Änderungen hervorrufen, daß die vollkommene Mischbarkeit verschwindet. Oder man wird erwarten können, daß bei einer relativ geringfügigen chemischen Änderung, z. B. beim Übergange zu einem nächst höheren Homologen, dies eintritt. Die Dampfdruckkurven zeigen abnorme Formen namentlich für wässerige Lösungen von Alkoholen, Fettsäuren, Aminen usw. mit Wasser, also lauter Stoffen, bei denen wenigstens die kohlenstoffreicheren Glieder nicht mehr vollkommen in Wasser löslich sind.

Bemerkenswert ist hier namentlich die von Zawidsky aus den Versuchen abgeleitete und durch theoretische Überlegungen gestützte Tatsache, daß die Form der Dampfdruckkurve in einem unverkennbaren Zusammenhange steht mit dem Grade der Assoziation der beiden fraglichen Stoffe. Er findet, daß es fast ausschließlich die assoziierenden Stoffe oder solche, bei denen man eine chemische Einwirkung annehmen muß, sind, deren Dampfdruckkurven eine merkliche Abweichung vom linearen Verlaufe zeigen. Er hat nur vollkommen mischbare Flüssigkeitspaare untersucht. Wird nun die Assoziation noch etwas stärker, so kann die Anomalie in der Dampfspannungskurve sich so weit steigern, daß diese eine S-Form annimmt und dann eine Trennung in zwei Phasen eintritt. Durch derartige Überlegungen läßt sich die oben angegebene Beziehung zwischen Asso-

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 35, 129 (1900).

ziation und Neigung zur Spaltung in zwei Schichten auf eine theoretische lage zurückführen.

Es liegt kein Widerspruch darin, wenn ein annähernder Zusammenha Neigung eines Flüssigkeitspaares einerseits mit der Dielektrizitätskon andererseits mit der Assoziation als wahrscheinlich hingestellt wurde. Den diese beiden Größen dürften untereinander in einer allerdings zurzeit nich bekannten Beziehung stehen, wie unter anderem auch daraus hervorgeh beide als bestimmend für die dissoziierende Kraft eines Lösungsmittels ang worden sind[1]), wenn auch eine derartige Beziehung für die Dielektrizitätsko jedenfalls wesentlich besser zutrifft als für die Assoziation.

c) Gase.

Die allgemeinen Grundsätze, die für die Löslichkeit von festen Stoffe Flüssigkeiten maßgebend sind, finden auch hier Anwendung, vor allem de daß bei chemischer Ähnlichkeit große Löslichkeit zu erwarten ist.

Das Versuchsmaterial ist nicht groß genug, um allgemeinere Schlüsse zu entnehmen. Trotzdem sollen hier kurz die von verschiedenen Forsche gegebenen Beziehungen der Löslichkeit zu anderen Eigenschaften angegeben v

Von L. Winkler[2]) wurde eine Beziehung zur inneren Reibung des L mittels vermutet und in einigen Fällen bestätigt gefunden. Daß diese Be eine allgemeine Gültigkeit besitzt, ist jedoch wenig wahrscheinlich.

Von G. Just[3]) ist die Löslichkeit des Kohlendioxydes, Kohlenoxydes, stoffes und Wasserstoffes in einer größeren Anzahl verschiedener Lösung bestimmt worden. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle für die Tem von 25° wiedergegeben. Die Zahlen bedeuten die Löslichkeit α nach d Ostwald gegebenen Definition (vgl. S. 87). Die Lösungsmittel sind nach Lösungsvermögen für das Kohlendioxyd, für welches die meisten Messunge geführt sind, angeordnet.

Tabelle XII.

Lösungsmittel	Löslichkeit bei 25° von CO_2	CO	N_2	
Glyzerin	0,0302	unmeßbar klein	unmeßbar klein	unmeßb
Wasser	0,8256	0,02404	0,01634	0
Schwefelkohlenstoff	0,8699	0,08314	0,05860	0
Jodbenzol	1,301			
Anilin	1,324	0,05358	0,03074	0
o-Toluidin	1,381			
m-Toluidin	1,436			
Eugenol	1,539			
Benzotrichlorid	1,643			
Cumol	1,782			
Carven	1,802			
Dichlorhydrin	1,810			
Amylalkohol	1,831	0,1714	0,1225	0
Brombenzol	1,842			
Isobutylalkohol	1,849			
Benzylchlorid	1,938			

[1]) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. **13**, 531 (1894); Dutoit und Aston, Com **125**, 240; Dutoit und Fridrich, Bull. soc. chim., Paris (3) **19**, **321**; H. v. Euler, Ze phys. Chem. **28**, 619 (1899).

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **9**, 171 (1892). Vgl. auch Thorpe und Rodger, Jour soc. **65**, 782 (1894).

[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **37**, 342 (1901).

ösungsmittel	Löslichkeit bei 25° von CO_2	CO	N_2	H_2
ol	2,090	0,1781	0,1217	0,08185
nbromid . . .	2,157			
enzol . . .	2,265			
hlorkohlenstoff	2,294			
nbromid . .	2,301			
. . . . . .	2,305	0,1808	0,1235	0,08742
. . . . . .	2,425	0,1707	0,1159	0,07560
omid . . .	2,455			
nzol	2,456	0,09366	0,06255	0,03708
lkohol . . .	2,498			
. . . . . .	2,498			
kohol (97%) .	2,706	(99,8%) 0,1921	(99,8%) 0,1432	(99,8%) 0,08935
dehyd . . .	2,841			
lorid . . .	2,910			
lchlorid . . .	3,105			
form	3,430	0,1954	0,1348	
äure	3,478			
chlorid . . .	3,525			
. . . . . .	3,656			
alkohol . . .	3,837	0,1955	0,1415	0,09449
rmiat . . .	4,026			
nsäure . . .	4,078			
etat	4,119	0,2140	0,1542	0,07738
g	4,679	0,1714	0,1190	0,06330
lacetat . . .	4,691	0,2365	0,1734	0,09758
ureanhydrid .	5,206			
. . . . . .	6,295	0,2225	0,1460	0,07641
acetat . . .	6,494			
etat		0,2516	0,1727	0,08516

an sieht aus der Tabelle, daß im allgemeinen die Löslichkeit des Kohlen- in homologen Reihen mit dem Kohlenstoffgehalte abnimmt. Das Wasser ch allerdings dieser Gesetzmäßigkeit nicht ein, wenn man es als das ste Glied der Alkoholreihe betrachten will. Ähnlich wie die Alkohole ver- sich die Fettsäuren, die aromatischen Kohlenwasserstoffe und die Ester sigsäure. Auffallend ist der außerordentlich geringe Wert für Glyzerin, was s Bestätigung der WINKLERschen Anschauung über den Zusammenhang mit ieren Reibung ansehen kann.

ei den drei anderen untersuchten Gasen finden wir zwar auch die extrem geringe keit in Glyzerin, dem sich dann das Wasser anschließt; auch hier zeichnen dererseits besonders die Ester durch hohe Werte des Lösungsvermögens aus; e Reihenfolge der Löslichkeit der verschiedenen Gase in den untersuchten smitteln ist trotz dieser Übereinstimmung in den extremen Werten nicht iche. So zeigt sich z. B., daß in Methylalkohol Kohlendioxyd, Kohlenoxyd asserstoff leichter löslich sind als in Äthylalkohol, während der Stickstoff ngekehrt verhält. Die Reihen für Stickstoff und Kohlenoxyd laufen voll- parallel, und hier ist auch das Verhältnis der Löslichkeiten in den ver- nen Lösungsmitteln ziemlich genau das gleiche. Da dies aber für die untersuchten Gase nicht gilt, liegt jedenfalls keine allgemeine Gesetz- eit vor. Die Vermutung von JUST, daß diese Übereinstimmung bei Stick- nd Kohlenoxyd damit zusammenhängt, daß diese beiden Gase das gleiche largewicht haben, erscheint wenig wahrscheinlich und wäre jedenfalls einer reicheren experimentellen Prüfung bedürftig.

2. Salze in Wasser.

Versucht man sich einen allgemeinen Überblick über die Löslichkeitsverhältnisse bei Salzen und die Faktoren zu verschaffen, von denen diese Größe abhängt, so gewinnt man zunächst den Eindruck vollkommener Regellosigkeit. Es ist auch bisher nicht gelungen, die Löslichkeit eines Salzes etwa aus der Stellung seiner Komponenten im periodischen System auch nur mit einiger Sicherheit vorauszubestimmen, und bei den allgemeineren Regeln, welche man hierfür aufzustellen versucht hat, sind die Ausnahmen sehr zahlreich und die zu ihrer Erklärung erforderlich gewordenen Hilfshypothesen nicht frei von Willkür.

Es hängt dies offenbar damit zusammen, daß die Löslichkeit eines Salzes sozusagen eine ganz zufällige Größe ist. Es ist ja schon wiederholt darauf hingewiesen worden, wie sehr die Diskussion allgemeinerer Fragen auf dem Gebiete der Löslichkeiten durch den von Substanz zu Substanz so variablen Einfluß der Temperatur erschwert wird. Wollten wir den Versuch machen, die Löslichkeiten statt bei Zimmertemperatur etwa bei 100° miteinander zu vergleichen, so würden wir nicht nur auf ganz andere Zahlenverhältnisse, sondern vielfach auch auf eine ganz abweichende Reihenfolge stoßen. Ferner ist zu bedenken, daß infolge der elektrolytischen Dissoziation der Salze die Lösung zwei Stoffe enthält: das nichtdissoziierte Salz und die Ionen. Da nun auch die Neigung in den Ionenzustand überzugehen für die einzelnen Salze verschieden groß ist, so ist die Sättigungskonzentration, die ja beide Stoffe umfaßt, von zwei Faktoren, der Löslichkeit des nicht dissoziierten Salzes und seiner Neigung, sich in Ionen zu spalten, abhängig, zwei Größen, die in keiner unmittelbaren Beziehung zueinander stehen. Es ist möglich, daß man zu etwas besser übersichtlichen Resultaten käme, wenn man nur die Konzentration des nichtdissoziierten Salzes berücksichtigte.

So wenig entwickelt in theoretischer Hinsicht die Frage nach der Löslichkeit der Salze in Wasser ist, so ausgedehnt ist hier mit Rücksicht auf die eminente praktische Wichtigkeit dieses Gebietes das experimentelle Material.

Seit der grundlegenden Arbeit von GAY-LUSSAC[1]) haben dazu namentlich die Arbeiten von POGGIALE, KREMERS und MULDER[1]) beigetragen. In neuerer Zeit ist dann das Gebiet in großem Umfange und mit wesentlich verbesserten Methoden in der physikalisch-technischen Reichsanstalt von KOHLRAUSCH, MYLIUS, DIETZ, FUNK und v. WROCHEM[1]) in Angriff genommen worden; speziell der Untersuchung der sogenannten unlöslichen Salze ist außer den hierfür grundlegenden Untersuchungen von F. KOHLRAUSCH[1]) und seinen Mitarbeitern eine Arbeit von W. BÖTTGER[1]) gewidmet.

In der folgenden Tabelle ist für die wichtigsten Salze die Löslichkeit bei Zimmertemperatur zusammengestellt. Die Zahlen sind größtenteils der von W. MEYERHOFFER bearbeiteten Tabelle in den physikalisch-chemischen Tabellen von LANDOLT und BÖRNSTEIN[2]) entnommen. Die Zahlen sind häufig nicht direkt beobachtet, sondern durch Interpolation erhalten.

In der ersten Spalte steht der Name des Salzes, in der zweiten der eventuelle Gehalt desjenigen Hydrates an Kristallwasser, das bei der betreffenden Temperatur stabil ist und dessen Löslichkeit im folgenden angegeben ist. Die dritte Spalte gibt die Temperatur an und die vierte die Löslichkeit, ausgedrückt durch die in 100 g Wasser enthaltene Gewichtsmenge des Salzes. Letztere ist dabei immer der angegebenen Formel entsprechend gerechnet. Es sind also alle Salze mit Ausnahme der Hydroxyde als wasserfrei angenommen. Für die sehr schwer löslichen Salze ist die Löslichkeit, ausgedrückt in Mol im Liter, in der fünften Spalte beigefügt. Die sechste Spalte endlich enthält den Namen des Beobachters.

[1]) Die Literatur ist auf S. 129—130 angegeben.
[2]) J. Springer, Berlin 1905, 2. Auflage.

Tabelle XIII.

Löslichkeit von Salzen in Wasser bei Zimmertemperatur.

	Kristall-wasser	Temperatur Grad	g wasserfreies Salz in 100 g Wasser	Mol im Liter	Beobachter
AgBr	0	19,96	$8,5 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	Böttger
AgCN	0	19,96	$2,20 \cdot 10^{-5}$	$1,64 \cdot 10^{-6}$	Böttger
AgCNS	0	19,96	$1,37 \cdot 10^{-5}$	$8,27 \cdot 10^{-7}$	Böttger
Ag_2CO_3	0	25	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$0,6 \cdot 10^{-4}$	Abegg und Cox
$Ag_2C_2O_4$	0	19,96	$3,66 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	Böttger
AgCl	0	19,95	$1,53 \cdot 10^{-4}$	$1,06 \cdot 10^{-5}$	Böttger
AgF[1])	?	15,5	181,8		Gore
AgJ	0	20,8	$3,53 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	Kohlrausch und Dolezalek
$AgNO_3$	0	20	215		Kremers 1
Ag_2O	0	19,96	$2,14 \cdot 10^{-3}$	$9,24 \cdot 10^{-5}$	Böttger
Ag_3PO_4	0	19,46	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	Böttger
Ag_2SO_4	0	25	0,80	$2,57 \cdot 10^{-2}$	Drucker
$AlCl_3$	6(?)	15	69,8		Gerlach
$Al_2(SO_4)_3$	18	20	36,2		Poggiale
$AlK(SO_4)_2$	12	15	5,04		Berkeley
$Al(NH_4)SO_4$	12	20	6,6		Poggiale
$BaBr_2$	2	20	104		Kremers 4
$BaCO_3$[2])	0	16	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$9,4 \cdot 10^{-5}$	Schlösing 2
$Ba[CH_3CO_2]_2$	3	17,5	69,2		Walker und Fyffe
$BaCl_2$	2	20	35,7		Mulder
$BaCrO_4$	0	18	$3,81 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	Kohlrausch 1
BaF_2	0	18	0,163	$9,2 \cdot 10^{-3}$	Kohlrausch 1
BaJ_2	6	20	198		Kremers 5
$Ba(NO_3)_2$	0	20	9,2		Mulder
$Ba(OH)_2$	8	20	3,89		Rühlmann
$BaSO_4$	0	18	$2,29 \cdot 10^{-4}$	$9,8 \cdot 10^{-6}$	Kohlrausch und Rose
$CaBr_2$	6	20	143		Kremers 5
$CaCO_3$	0	16	$1,31 \cdot 10^{-3}$	$1,31 \cdot 10^{-4}$	Schlösing 1
$Ca[CH_3CO_2]_2$	2	20	34,73		Lumsden
CaC_2O_4	1	18	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$4,35 \cdot 10^{-5}$	Kohlrausch 1
$CaCl_2$	6	20	74,5		Roozeboom 1
CaF_2	0	18	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	Kohlrausch 1
$CaCrO_4$	0	20	2,28		Myl. und v. Wrochem
CaJ_2	6	20	204		Kremers 5
$Ca(NO_3)_2$	4	18	121,2		Myl. u. Funk 1
$Ca(OH)_2$	0	20	0,162		Herzfeld
$CaSO_4$	2	18	0,202	$1,53 \cdot 10^{-2}$	Hulett u. Allen Kohlr. u. Rose
$CdBr_2$	4	18	95,7		Myl. usw. 3
$CdCl_2$	½	30	128,6		Myl. usw. 3

[1]) Kristallwassergehalt unsicher. [2]) Fraglich wegen der Hydrolyse.

	Kristall-wasser	Temperatur Grad	g wasserfreies Salz in 100 g Wasser	Mol im Liter	Beob.
CdF_2	0	25		0,29	JAEGER
CdJ_2	0	18	85,3		MYL. u.
$Cd(NO_3)_2$	4	30	140,5		MYL. u.
$CdSO_4$	$\frac{8}{3}$	20	76,6		MYL. u.
$CoCl_2$	6	20	50		Étard
$Co(NO_3)_2$	6	18	99		MYL. u.
$CoSO_4$	7	20	34,5		MULDER
CrO_3	0	15	165,9		MYL. u.
CsCl	0	20	186,5		BERKEL
$CsNO_3$	0	20	23,0		BERKEL
Cs_2SO_4	0	20	178,7		BERKEL
$CuCl_2$	2	17	75,6		{ REICH / VAN
$Cu(NO_3)_2$	6	20	125		MYL. u.
$CuSO_4$	5	15	19,3		COHEN
$FeCl_2$	4	20	68,5		ÉTARD
$Fe(NO_3)_2$	6	20	83,5		MYL. u.
$FeSO_4$	7	20	26,42		FRAENC
$FeCl_3$	6	20	91,8		ROOZEB
Hg_2Br_2	0	25	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-8}$	SHERILL
Hg_2Cl_2	0	25	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	SHERILL
Hg_2J_2	0	25	$2 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-10}$	SHERILL
Hg_2SO_4	0	25	$6 \cdot 10^{-2}$	$11,7 \cdot 10^{-4}$	DRUCK
$HgBr_2$	0	25	0,61	$1,7 \cdot 10^{-2}$	SHERILL
$Hg(Cl)_2$	0	20	7,4		POGGIA
HgJ_2 (rot)	0	25	$6 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	MORSE
HgO	0	25	$5,15 \cdot 10^{-3}$	$2,37 \cdot 10^{-4}$	SCHICK
KBr	0	20	65		DE CO
$KBrO_3$	0	20	6,9		KREMER
K_2CO_3	2	25	113,5		MEYERH
KCl	0	20	34,2		ANDREA
$KClO_3$	0	20	7,1		GAY-LU
$KClO_4$	0	25	1,96		PATTISC
K_2CrO_4	0	20	62,9		ALLUAR
$K_2Cr_2O_7$	0	20	13,1		KREMER
KF	2	18	92,3		MYL. u.
$K_4Fe(CN)_6$	3	20	24,5		ÉTARD
$K_3Fe(CN)_6$	0	15,6	40,8		WALLAC
$KHCO_3$	0	20	33,2		DIBBITS
KJ	0	20	144,2		MULDER
KJO_3	0	20	8,1		KREMER
$KMnO_4$	0	15	6,3		MITSCH
KNO_3	0	20	31,59		ANDREA
KOH	2	15	107		PICKERI
K_2PtCl_6	0	20	1,1		{ BUNSE / KIR
K_2SO_4	0	20	11,11		ANDREA

	Kristall-wasser	Temperatur Grad	g wasserfreies Salz in 100 g Wasser	Mol im Liter	Beobachter
$KH(C_4H_4O_4)$ Bitartrat	0	20	0,57		ALLUARD 2
Li_2CO_3	0	20	1,33		BEWAD
$LiCl$	1	20	80,7		KREMERS 4
LiF	0	18	0,27		MYL. u. FUNK 1
LiJ	3	20	165		KREMERS 5
$LiNO_3$	3	22,1	75,1		DONNAN und BURT
$LiOH$	1	20	12,8		PICKERING
Li_2SO_4	1	20	34,5		KREMERS 2, ÉTARD
$MgCO_3$	3	12	0,097		ENGEL
$MgCl_2$	6	20	54,5		VAN'T HOFF u. MEYERH.
$MgCrO_4$	7	18	72,8		MYL. u. FUNK 1
MgF_2	0	18	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	KOHLRAUSCH 1
MgJ_2	8	18	148		MYL. u. FUNK 1
$Mg(NO_3)_2$	6	18	73,4		FUNK
$Mg(OH)_2$	0	18	$9 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	KOHLRAUSCH und ROSE
$MgSO_4$	7	20	35,6		LOEWEL 1
$MnCl_2$	4	25	80,7		DOWSON und WILLIAMS
$Mn(NO_3)_2$ [1]	6	25,8	165,7		FUNK
$MnSO_4$	5	20	62,8		COTRELL
NH_4Br	0	16	72		EDER 2
NH_4Cl	0	20	37,2		MULDER
NH_4HCO_3	0	20	21		DIBBITS
NH_4J	0	15	167		EDER 1
NH_4NO_3 [2]	0	25,05	214,2		W. MÜLLER und KAUFMANN
$(NH_4)_2SO_4$	0	20	75,4		MULDER
$Na_2B_4O_7$	10	10	1,6		HORN und VAN WAGENER
$NaBr$	2	20	90,3		DE COPPET
$NaBrO_3$	0	20	38,3		KREMERS 3
Na_2CO_3	10	20	21,4		MULDER
$NaHCO_3$	0	20	9,6		DIBBITS
$NaCl$	0	20	35,82		ANDREAE
$NaClO_3$	0	20	99		KREMERS 3
$Na_2Cr_2O_7$	2	20	180		MYL. usw. 3
NaF	0	18	4,4		MYL. u. FUNK 1
Na_2HPO_4	12	20	9,3		MULDER
NaJ	2	20	179		DE COPPET
$NaJO_3$	5	20	9,1		KREMERS 3
$NaNO_3$	0	20	88		BERKELEY
$NaNO_2$	0	15	83,3		DIVERS
$NaOH$	1	20	109		PICKERING

[1]) Bei 25,8° echter Schmelzpunkt. [2]) Rhombische Form „β".

	Kristall-wasser	Temperatur Grad	g wasserfreies Salz in 100 g Wasser	Mol im Liter	Beobachter
Na_2SO_3	7	20	28,7		KREMERS 4
Na_2SO_4	10	20	19,4		LOEWEL 2
$Na_2S_2O_3$	5	20	70		TAYLOR
$Na_2C_2O_4$	0	21,8	3,74		POHL
$NiCl_2$	6	20	64		ÉTARD
NiJ_2	6	20	148		ÉTARD
$Ni(NO_3)_2$	6	20	96,3		FUNK
$NiSO_4$	7	15	34,2		STEELE und JOHNSON
$PbBr_2$	0	19,96	0,834	$2,274 \cdot 10^{-2}$	BÖTTGER
$Pb(BrO_3)_2$	0	19,94	1,34	$2,89 \cdot 10^{-2}$	BÖTTGER
$PbCO_3$	0	19,96	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$4,15 \cdot 10^{-6}$	BÖTTGER
$PbCl_2$	0	19,96	1,06	$3,46 \cdot 10^{-2}$	BÖTTGER
$PbCrO_4$	0	18	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-7}$	KOHLRAUSCH 1
PbF_2	0	18	$6,41 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	KOHLRAUSCH 1
PbJ_2	0	19,96	0,060	$1,31 \cdot 10^{-3}$	BÖTTGER
$Pb(NO_3)_2$	0	20	52,3		MULDER
$Pb_3(PO_4)_2$	0	19,95	$1,35 \cdot 10^{-5}$	$1,66 \cdot 10^{-7}$	BÖTTGER
$PbSO_4$	0	19,95	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$1,39 \cdot 10^{-4}$	BÖTTGER
$RbCl$	0	20	91,1		BERKELEY
RbJ	0	17,4	152		REISSIG
$RbNO_3$	0	20	53,3		BERKELEY
Rb_2SO_4	0	20	48,2		BERKELEY
$SnCl_2$	2	15	270		MICHEL und KRAFFT
SnJ_2	0	20	0,98		S. W. YOUNG
$SrCO_3$	0	18	$1 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-5}$	BINEAU
$SrCl_2$	6	20	53,9		MULDER
SrF_2	0	18	$1,17 \cdot 10^{-2}$	$9,35 \cdot 10^{-4}$	KOHLRAUSCH 1
SrJ_2	6	20	179		KREMERS 5
$Sr(NO_3)_2$	4	20	70,8		MULDER
$Sr(OH)_2$	8	20	0,81		SCHEIBLER und SIDERSKY
$SrSO_4$	0	18	$1,14 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	KOHLRAUSCH 1
$Th(SO_4)_2$	9	20	1,38		ROOZEBOOM 3
$TlBr$	0	20,06	$4,77 \cdot 10^{-2}$	$1,64 \cdot 10^{-3}$	BÖTTGER
Tl_2CO_3	0	18	5,2		LAMY
$TlCl$	0	20	0,325	$1,358 \cdot 10^{-2}$	BÖTTGER
TlJ	0	20,15	$6,37 \cdot 10^{-3}$	$1,92 \cdot 10^{-4}$	BÖTTGER
$TlNO_3$	0	20	9,55		BERKELEY
Tl_2SO_4	0	20	4,87	$9,51 \cdot 10^{-2}$	BERKELEY
UO_2Cl_2	3	18	320		MYL. u. DIETZ 2
$ZnBr_2$	2	15	428		DIETZ
$ZnCl_2$	[illegible]	20	368		DIETZ
ZnJ_2	0	18	432		MYL. usw. 3
$Zn(NO_3)_2$	6	18	[illegible]		FUNK
$ZnSO_4$	[illegible]	[illegible]	[illegible]		COHEN 1

R. ABEGG und COX, Zeitschr. f. phys. Chem. **46**, 11 (1903).
ALLUARD, Compt. rend. **59**, 500 (1864); Lieb. Ann. **133**, 292 (1862).
ANDREAE, Journ. f. prakt. Chem. (II) **29**, 467 (1884).
BAVAD, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **16**, 591; Ref. Jahresb. 1884, S. 379.
BERKELEY, Phil. trans. **203**, A. 208 (1904).
BINEAU, Ann. de chim. et phys. (III) **51**, 290 (1857).
W. BÖTTGER, Zeitschr. f. phys. Chem. **46**, 602 (1903).
BUNSEN und KIRCHHOFF, Pogg. Ann. **113**, 373 (1861).
COHEN, Zeitschr. f. phys. Chem. **34**, 182 (1900); Zeitschr. f. Elektrochem. **9**, 433 (1903).
DE COPPET, Ann. de chim. et phys. (V) **30**, 416 (1883).
COTRELL, Journ. of phys. chem. **4**, 651 (1900).
DAWSON und WILLIAMS, Zeitschr. f. phys. Chem. **31**, 59 (1899).
DIBBITS, Journ. f. prakt. Chem. (II) **10**, 439 (1874).
DIETZ, Zeitschr. f. anorg. Chem. **20**, 240 (1899).
DIVERS, Journ. chem. soc. **75**, 86 (1899).
DONNAN und BURT, Journ. chem. soc. **83**, 335 (1903).
K. DRUCKER, Zeitschr. f. anorg. Chem. **28**, 362 (1901).
EDER, DINGLERS polyt. Journal **221**, 189 (1876); Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissensch. in Wien **82**, 1284 (1880).
ENGEL, Compt. rend. **100**, 445 (1885).
ÉTARD, Ann. chim. et phys. (VII) **2**, 526 (1894).
F. FRAENCKEL, Privatmitteilung an W. MEYERHOFFER, aus LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tabellen.
FUNK, Zeitschr. f. anorg. Chem. **20**, 395 (1899).
GAY-LUSSAC, Ann. de chim. et phys. **11**, 314 (1819).
GERLACH, nach COMEY, Dict. of chemical Solubities, London and New York 1896.
GORE, Proc. R. S. **18**, 158 (1870).
GROSCHUFF, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3318 (1901).
HERZFELD, Zeitschr. Ver. Rübenz.-Ind. 1897; Ref. Chem. Centralbl. 1897, II, 932.
VAN'T HOFF und MEYERHOFFER, Zeitschr. f. phys. Chem. **27**, 75 (1898).
HORN und VAN WAGENER, Amer. chem. Journ. **30**, 347 (1903).
HULETT und ALLEN, Journ. amer. chem. soc. **24**, 667 (1902).
JAEGER, Zeitschr. f. anorg. Chem. **27**, 34 (1991).
KOHLRAUSCH, Privatmitteilungen an W. MEYERHOFFER, aus LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tabellen, 2. Aufl., Berlin 1905, S. 517—584; F. KOHLRAUSCH und ROSE, Zeitschr. f. phys. Chem. **12**, 243 (1893); F. KOHLRAUSCH und F. DOLEZALEK, Sitzungsber. der Berliner Akad. 1901, S. 1018.
KREMERS, Pogg. Ann. **92**, 499 (1854); **95**, 469 (1855); **97**, 5 (1856); **99**, 47 (1856); **103**, 66 (1858).
LAMY, Ann. de chim. et phys. (III) **67**, 408 (1863).
LOEWEL, Ann. de chim. et phys. (III) **43**, 413 (1855); **49**, 50 (1857).
LUMSDEN, Journ. chem. soc. **81**, 355 (1902).
W. MEYERHOFFER, Unveröffentlichte Beobachtung, aus LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tabellen.
MICHEL und KRAFFT, Ann. de chim. et phys. (III) **41**, 482 (1854).
MITSCHERLICH, Pogg. Ann. **25**, 295 (1832).
MORSE, Zeitschr. f. phys. Chem. **41**, 731 (1902).
MULDER, Bijdragen tot de geschiedenis van het scheikundig gebonden water; Rotterdam 1864.
W. MÜLLER und KAUFMANN, Zeitschr. f. phys. Chem. **42**, 499 (1903).
MYLIUS und FUNK, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1718 (1897); MYLIUS und DIETZ, ebenda **34**, 2775 (1901); MYLIUS, DIETZ, FUNK und VON WROCHEM, Abhandlungen der phys.-techn. Reichsanstalt III, S. 427—477 (1900).
PATTISON, Minr. Chem. News. **33**, 15 (1876).
PICKERING. Journ. chem. soc. **63**, 890 (1893).
POGGIALE, Ann. chim. phys. (III) **8**, 462 (1843).
POHL, Journ. f. prakt. Chem. **56**, 216 (1852).
REICHER und VAN DEVENTER, Zeitschr. f. phys. Chem. **5**, 561 (1890).
REISSIG, Lieb. Ann. **127**, 34 (1863).
ROOZEBOOM, Rec. trav. chim. **8**, 1 (1889); Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 31 (1889); **5**, 201 (1890); **10**, 477 (1892).
RÜHLMANN, Bull. Soc. Mulhouse **40**, 153; Jahresber. 1870, S. 314.

SCHEIBLER und SIDERSKY, Neue Zeitschr. f. Rübenz.-Industrie **7**, 258 (1881); Ref. Centralbl. 1882, S. 33.
SCHICK, Zeitschr. f. phys. Chem. **42**, 172 (1903).
SCHLÖSING, Compt. rend. **74**, 1555 (1872); **75**, 73 (1872).
SHERILL, Zeitschr. f. phys. Chem. **43**, 735 (1903).
STEELE und JOHNSON, Journ. chem. soc. **85**, 113 (1904).
TAYLOR, Proc. R. soc. Edinb. **22**, 249 (1897/98).
TILDEN und SHENSTONE, Phil. trans. 1884, S. 23.
WALKER und FYFFE, Journ. chem. soc. **83**, 179 (1903).
WALLACE, Journ. chem. soc. **7**, 80 (1855).
S. W. YOUNG, Journ. amer. chem. soc. **19**, 851 (1897).

Einige allgemeinere Beziehungen, die rein empirisch aus den Beobachtungen folgen, seien hier angeführt:

Sämtliche Nitrate sind leicht löslich.

Von den Chloriden sind schwer löslich: die der einwertigen Schwermetalle (Kupfer, Silber, Gold, Quecksilber, Thallium) und dasjenige des Bleies. Bei diesen schwer löslichen Salzen der Halogene nimmt die Löslichkeit für das gleiche Metall mit dem Atomgewicht des Halogens ab, wie die folgende Tabelle zeigt. Die Zahlen bedeuten Grammäquivalente im Liter bei Zimmertemperatur.

Tabelle XIV.

	Fluoride	Chloride	Bromide	Jodide
Hg^I	—	$1 \cdot 10^{-6}$	$0{,}07 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-8}$
Ag	ca. 14	$10{,}6 \cdot 10^{-6}$	$0{,}45 \cdot 10^{-6}$	$0{,}015 \cdot 10^{-6}$
Pb	$5{,}2 \cdot 10^{-3}$	$69 \cdot 10^{-3}$	$45{,}4 \cdot 10^{-3}$	$2{,}62 \cdot 10^{-3}$
Tl^I	—	$13{,}7 \cdot 10^{-3}$	$1{,}64 \cdot 10^{-3}$	$0{,}102 \cdot 10^{-3}$

Die Fluoride folgen, wie man aus den Zahlen sieht, der angegebenen Gesetzmäßigkeit nicht. Denn das Bleifluorid zeigt eine kleinere Löslichkeit als das Bleichlorid. Beim Silberchlorid dagegen finden wir zwar bei dem Fluorid eine höhere Löslichkeit als bei dem Chlorid, doch ist der Unterschied zwischen diesen beiden wieder soviel größer als zwischen den anderen aufeinanderfolgenden Gliedern, daß es wohl auch als außerhalb der genannten Gesetzmäßigkeit stehend angesehen werden muß.

Bei den leichtlöslichen Halogensalzen finden wir dagegen in der Regel das umgekehrte Verhalten[1]): je höher das Atomgewicht des Halogens, um so größer ist die Löslichkeit.

Die Hydroxyde, Karbonate und Phosphate sind mit Ausnahme derjenigen der Alkalien schwer löslich. Das Lithium dagegen schließt sich durch die Schwerlöslichkeit seines Karbonates und Phosphates den alkalischen Erden an, während das Thallium in seiner einwertigen Stufe ein verhältnismäßig leicht lösliches Hydroxyd und Karbonat bildet und sich dadurch den Alkalimetallen nähert.

Die Hydroxyde der alkalischen Erden sind um so leichter löslich, je höher das Atomgewicht des Metalles ist. Dasselbe scheint für die Alkalimetalle zu gelten, wenn auch hier, wie überhaupt bei leichtlöslichen Salzen, die Regelmäßigkeiten weniger deutlich ausgeprägt sind und mehrere Ausnahmen vorkommen.

Bei den Sulfaten dagegen ist die Reihenfolge der Löslichkeiten die umgekehrte, ebenso bei den Karbonaten mit Ausnahme des Baryums. Folgende Tabelle erläutert diese Beziehung. Die Zahlen bedeuten Mol im Liter.

---

[1]) KOHLRAUSCH, Sitzungsber. der Berliner Akad. **8**, 90 (1897).

Tabelle XV.

	Mg	Ca	Sr	Ba
Hydroxyd	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	0,022	0,066	0,227
Karbonat	$115 \cdot 10^{-4}$	$1{,}31 \cdot 10^{-4}$	$0{,}68 \cdot 10^{-4}$	$0{,}94 \cdot 10^{-4}$
Sulfat	ca. 3	$1{,}53 \cdot 10^{-2}$	$6{,}2 \cdot 10^{-4}$	$9{,}8 \cdot 10^{-6}$

Die Salze, welche mit Kristallwasser sich abscheiden, sind in der Regel leicht löslich. Doch gibt es auch hier Ausnahmen wie den Gips $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$, das Magnesiumkarbonat $MgCO_3 \cdot 3\,H_2O$, das Magnesiumammoniumphosphat $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6\,H_2O$.

Von den Versuchen, die Frage nach der Löslichkeit der Salze von einem allgemeineren Gesichtspunkte zu betrachten, seien die folgenden hier erwähnt.

Zunächst wird man entsprechend den Darlegungen auf S. 52 erwarten können, daß im allgemeinen bei tiefer Lage des Schmelzpunktes eines Salzes seine Löslichkeit in Wasser groß ist. TILDEN[1]) hat gezeigt, daß dies auch wirklich annähernd der Fall ist. Ein genauer Parallelismus zwischen Schmelzpunkt und Löslichkeit ist natürlich auch hier wieder nur bei Stoffen, die einander chemisch nahe stehen, zu erwarten. An dem Beispiel der verschiedenen Alaune hat JAMES LOCKE[2]) zeigen können, daß mit wenigen Ausnahmen ihre Löslichkeit um so größer ist, je tiefer ihr Schmelzpunkt liegt.

Im Anschluß an eine Bemerkung von W. NERNST, der aus der Zersetzungsspannung z. B. des Jodsilbers einen maximalen Wert für die Löslichkeit dieses Salzes berechnete, ist von G. BODLÄNDER[3]) eine Beziehung der Löslichkeit zu der Zersetzungsspannung der Ionen und der Bildungswärme des festen Salzes aufgestellt worden, aus der sich namentlich bei schwerlöslichen Salzen die Löslichkeiten mit guter Annäherung berechnen lassen. Doch kann es sich, wie schon aus der Ableitung hervorgeht, nur um eine annähernde Übereinstimmung handeln.

Sehr viel weitergehend ist der Versuch von R. ABEGG und G. BODLÄNDER[4]), als allgemeines Prinzip für die Löslichkeit wie für die Systematik anorganischer Salze überhaupt, die Elektroaffinität aufzustellen.

Unter Elektroaffinität versteht man, der wörtlichen Bedeutung entsprechend, die Verwandtschaft zur elektrischen Ladung. Es ist also die Elektroaffinität eines Metalles gleich zu setzen mit seiner Neigung, eine elektrische Ladung — bei Metallen handelt es sich immer um eine positive — aufzunehmen und festzuhalten. Die größte Elektroaffinität hat man den Alkalimetallen zuzuschreiben, da diese am leichtesten in den Ionenzustand übergehen und umgekehrt nur unter Aufwendung einer erheblichen Arbeit aus diesem Zustande wieder in den metallischen zurückgeführt werden können, die kleinste dagegen den Edelmetallen. Ein annäherndes Maß der Elektroaffinität liefert die elektromotorische Kraft, welche das Metall gegen Lösungen seiner Salze zeigt, da ja durch diese Kraft die Arbeit des Überganges in den gelösten Zustand, gemessen werden kann[5]).

---

[1]) Philos. trans. 1884, I, S. 23.

[2]) Amer. chem. Journ. **26**, 166 (1902).

[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **27**, 55 (1898).

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **20**, 453 (1899).

[5]) Die Elektroaffinität oder „wahre Haftintensität" braucht nach ABEGG und BODLÄNDER nicht notwendig zusammenzufallen mit der Spannung, die das Metall gegen eine normale Lösung seiner Ionen zeigt. Denn die Elektroaffinität wird definiert als die Arbeit, welche beim Übergang des Ions in den neutralen Stoff geleistet wird, wenn die Konzentration der beiden Stoffe den gleichen Wert hat. Es fällt also die Reihenfolge der Lösungstensionen nur dann mit derjenigen der Elektroaffinitäten zusammen, wenn die Löslichkeit der Atome die gleiche ist, eine Forderung, die ABEGG und BODLÄNDER für annähernd erfüllt halten.

Ebenso muß man den Anionen eine verschiedene Elektroaffinität zuschreiben. Betrachten wir z. B. die Halogene, so haben wir das Fluor als das Element mit der größten Elektroaffinität anzusehen, da es äußerst schwierig aus Lösungen, in denen es als Ion enthalten ist, im freien Zustande abscheidbar ist; dann folgen Chlor, Brom und Jod, welch letzteres ja schon durch geringe Spannungen oder, was auf dasselbe hinauskommt, durch schwache Oxydationsmittel aus den Lösungen seiner Salze in freiem Zustande erhalten werden kann.

Schwieriger und zurzeit nicht mit Sicherheit bestimmbar ist die Elektroaffinität der anderen Anionen, welche bei der Abscheidung aus der Lösung an der Anode weitergehende Zersetzungen erfahren, wie des Nitrations, des Sulfations usw.

Nach Abegg und Bodländer ist die Löslichkeit eines Salzes unter sonst gleichen Umständen um so größer, je größer die Elektroaffinität seiner beiden Bestandteile ist, da mit der Konzentration die Entladungstendenz der Ionen wächst. Salze, deren beide Komponenten sehr geringe Elektroaffinität haben, müssen also schwer löslich sein. Hat das eine Ion eine kleine, das andere aber eine sehr große Elektroaffinität, so kann es vorkommen, daß das stärkere Ion dem schwachen seine große Neigung zur Bildung leichtlöslicher Salze „aufzwingt".

Vergleicht man die Forderungen dieser Theorie mit den bekannten Tatsachen, so findet man eine Bestätigung der Anschauung in dem Verhalten der Hydroxyde und Karbonate der verschiedenen Metalle. Diese sind bei den Alkalien sämtlich leicht löslich. Bei den alkalischen Erden, deren Elektroaffinität schon erheblich kleiner ist als diejenige der Alkalien, sind die Karbonate bereits sehr schwer löslich, so daß sie analytisch als unlöslich angesehen werden müssen; die Hydroxyde dagegen sind noch merklich löslich. Die Reihe der Löslichkeiten der Hydroxyde und der Fluoride ist: Mg, Ca, Sr, Ba (vergleiche die Tabelle auf der vorigen Seite), also die gleiche wie die der Atomgewichte. Da nun bei den Alkalien und alkalischen Erden die Elektroaffinität mit dem Atomgewichte innerhalb einer Gruppe des Systems ansteigt, so stimmt hier die Reihenfolge der Löslichkeiten der Abegg-Bodländerschen Anschauung entsprechend mit derjenigen der Elektroaffinitäten überein. Bei den Schwermetallen sind ihrer geringen Elektroaffinität entsprechend die Hydroxyde und Karbonate unlöslich, allerdings macht hier das Thallium in seiner einwertigen Form eine Ausnahme.

Vergleichen wir dagegen die Chloride und die Sulfate dieser Gruppen miteinander, so findet man genau das umgekehrte Verhalten, das sich nach Abegg und Bodländer dadurch erklärt, daß die festen Salze hier bei den Stoffen mit großer Elektroaffinität der Komponenten nicht in vergleichbarem Zustande mit den anderen Salzen sind. Für diese Inversion der Löslichkeit gibt es noch mehrfache Beispiele, so die Löslichkeiten der Chloride, Chlorate, Chloroplatinate und anderer Salze in der Reihe der Alkalimetalle, welche in der Reihenfolge Na, K, Rb, Cs, also mit steigendem Atomgewichte abnehmen, während für die Elektroaffinitäten das umgekehrte gilt und also das Cäsium als das am stärksten elektropositive Metall die am leichtesten löslichen Salze bilden sollte. Diese inversen Löslichkeiten sind typisch für beiderseits starke Ionen, wie die Nitrate, Chlorate, Perchlorate, Alaune usw. der Alkalien und alkalischen Erden. Die Tatsache, daß Zink, Magnesium und andere Metalle mit relativ geringer Elektroaffinität viel leichter lösliche Halogensalze zu bilden vermögen als die Alkalimetalle, ist dagegen wahrscheinlich auf Komplexbildung zurückzuführen.

Wenn man die schwerlöslichen Halogensalze verschiedener Schwermetalle nach ihrer Löslichkeit ordnet, so findet man nach der Tabelle XIV in den meisten Fällen, z. B. bei den Bromiden, die Reihenfolge: Tl, Pb, Ag, Hg, die mit derjenigen der Elektroaffinitäten übereinstimmt.

Geht man dazu über, die Löslichkeitsverhältnisse bei Salzen des gleichen Kations zu vergleichen, so stößt man zunächst auf die Schwierigkeit, daß sich über die Elektroaffinität der meisten Anionen nichts bestimmtes aussagen läßt. Namentlich kennt man die Stellung der organischen Anionen in der Reihe nicht, und auch diejenige des Anions der Schwefelsäure und der Salpetersäure ist unsicher. Das letztere ist jedenfalls als ein sehr starkes Ion anzusehen, und damit steht dann die Tatsache in Übereinstimmung, daß die Nitrate alle leicht löslich sind.

Die Silbersalze verschiedener Anionen ordnen sich den Forderungen der Abegg-Bodländerschen Theorie gut ein, wie die folgende Tabelle zeigt[1]), welche die Löslichkeiten in Grammäquivalenten im Liter, multipliziert mit 10^6 enthält.

SO_4	OH	Cl	Br	J	CN	S
51400	185	10,6	0,45	0,015	1,64	0,00004

Die Übereinstimmung mit der wahrscheinlichen, freilich nicht ganz sicher angebbaren Reihenfolge der Elektroaffinitäten ist hier fast in allen Fällen erkennbar. Ebenso verhalten sich die Mercurosalze. Ganz allgemein trifft die Abegg-Bodländersche Anschauung bei den schwerlöslichen Salzen viel besser zu als bei den leichter löslichen.

Diese Tatsachen mögen genügen, um ein annäherndes Bild über den Stand der Angelegenheit zu gewinnen. Es kann hier unmöglich auf die zahlreichen Ausnahmen und die von den Begründern der Theorie unternommenen Versuche, sie durch Aufstellung von Hilfshypothesen zu deuten, näher eingegangen werden.

Vor allem fehlt der Theorie bisher noch eine präzise Meßbarkeit der fundamentalen Größen, zunächst der Elektroaffinität, dann aber auch namentlich der zur Erklärung der Ausnahmen aufgestellten „Atomlöslichkeit".

Alles in allem wird man sagen können, daß der Abegg-Bodländersche Gedanke, eine Systematik der Löslichkeitserscheinungen von Salzen auf die Elektroaffinität ihrer Ionen zu begründen, zwar einer weiteren Entwicklung fähig, aber ihrer auch bedürftig ist.

3. Löslichkeit von Salzen in anderen Lösungsmitteln.

Außer dem Wasser gibt es noch eine große Anzahl anderer Lösungsmittel für Salze. In der folgenden Tabelle [illegible] Salze [illegible] derselben bei Zimmertemperatur [illegible].

Die Zahlen bedeuten wieder [illegible] des Salzes. [illegible] das Salz [illegible] Temperaturen [illegible] eine Zusammenstellung [illegible].

[illegible]

Tabelle XVI.

Löslichkeit von Salzen in verschiedenen Lösungsmitteln.

	Schwefeldioxyd	Ammoniak	Blausäure	Methylalkohol	Äthylalkohol	Propylalkohol	Amylalkohol	Aceton	Pyridin	Äthylacetat	Äther	Benzol	Schwefelkohlenstoff	Chloroform
Kaliumchlorid	—	l.	w. l.	0,5	0,034	unl.	0,005 (?)	unl.	w. l.	unl.	unl.	unl.	unl.	unl.
Kaliumbromid	l.	l.	w. l.	1,51	0,13	0,055	unl.	0,019	w. l.	unl.	unl.	unl.	unl.	unl.
Kaliumjodid	l. l.	l. l.	l. l.	16,5	1,75	0,455	unl.	2,38	0,26	l.	unl.	unl.	unl.	unl.
Natriumchlorid	—	l.	w. l.	1,41	0,065	0,03	0,005 (?)	unl.	unl.	0,24	unl.	unt.	unl.	unl.
Natriumbromid	—	l.	—	17	—	2,05	—	0,35	l.	w. l.	unl.	unl.	unl.	unl.
Natriumjodid	l.	l.	—	77,7	43,1	28,74	—	34,92	l.	—	unl.	unl.	unl.	unl.
Ammoniumchlorid	—	l.	—	3,35	0,65	—	—	unl.	unl.	unl.	unl.	unl.	unl.	unl.
Ammoniumbromid	—	l.	—	12,5	3,22	—	—	—	—	unl.	unl.	unl.	unl.	unl.
Kaliumcyanid	—	l.	—	4,91	0,875	—	—	—	w. l.	unl.	unl.	unl.	unl.	unl.
Kaliumrhodanid	l.	l.	l.	—	—	—	0,18	20,5	6,15	0,4	unl.	unl.	unl.	unl.
Kaliumoleat	—	—	—	—	l.	—	—	—	—	—	3,3 [1]	unl.	unl.	—
Lithiumchlorid	—	l.	—	37,0	17,0	15,86	—	1,8	7,78	l.	unl.	unl.	unl.	—
Berylliumacetat	—	—	—	l.	l.	—	—	l.	—	—	l.	l.	l.	l. l.

	Schwefeldioxyd	Ammoniak	Blausäure	Methylalkohol	Äthylalkohol	Propylalkohol	Amylalkohol	Aceton	Pyridin	Äthylacetat	Äther	Benzol	Schwefelkohlenstoff	Chloroform
Berylliumacetylacetonat $Be\left(CH\begin{matrix}/CO-CH_3\\ \backslash CO-CH_3\end{matrix}\right)_2$	—	—	—	l.	l.	—	—	l.	—	l.	l.	l.	l.	l.
Kadmiumchlorid	—	—	—	1,71	1,52	—	—	0,79	unl.	l.	l.	—	unl.	—
Kadmiumjodid	—	—	—	219	113,8	—	—	25,0	w. l.	l.	0,25	0,47	unl.	—
Zinkchlorid	—	—	—	l.	l.	l.	—	43,48	l.	l.	l.	unl.	unl.	—
Mercurichlorid	w. l.	w. l.	—	52,9	49,5	31,4	16,25	143	l.	28,6	6,44	0,54	0,352	—
Mercurijodid	—	unl.	—	3,16	2,09	—	0,66	1,98	l.	1,56	0,79	0,22	3,00	—
Mercuricyanid	—	—	—	44,2	10,1	—	—	—	l.	—	—	—	—	—
Stannochlorid	—	—	—	l.	l.	l.	—	55,6	l.	l.	l.	—	unl.	—
Ferrichlorid	—	l.	—	l. l.	l. l.	l. l.	l. l.	55,16	l. l.	l.	l. l.	w. l.	unl.	—
Cuprichlorid	—	—	—	68	52,9	44,7	—	2,88	w. l.	0,4	0,043	unl.	—	—
Cuprioleat	—	—	—	—	—	—	—	—	—	l.	l.	l.	—	—
Silbernitrat	—	—	—	3,72	3,1	—	unl.	0,35	l.	unl.	unl.	0,22	—	—
Silberjodid	—	—	—	unl.	unl.	unl.	—	—	0,1	—	unl.	unl.	unl.	—

ABEGG, Zeitschr. f. Elektrochemie 9, 550 (1903) (Merkurisalze in Benzol und Äther).
ARCTOWSKI, C. R. 121, 123 (1895) (Schwefelkohlenstoff).
LOBRY DE BRUYN, Zeitschr. f. phys. Chem. 10, 782 (1892) (Methyl- und Äthylalkohol).
ÉTARD, Ann. chim. et phys. (7) 2, 503 (1894) (Alkohole, Aceton, Äther, Ester, Essigsäure, Schwefelkohlenstoff).
FRANKLIN und KRAUS, Amer. chem. journ. 20, 820 (1898); 21, 1 (1899); 23, 277 (1901) (flüssiges Ammoniak).
GORE, Proc. chem. soc. London 20, 67 und 441; 21, 140 (flüssiges Ammoniak, Cyan).
HABEL, Thèse, Lausanne (Aceton).
KAHLENBERG und SCHLUNDT, Journ. phys. chem. 6, 450 (1902) (Blausäure).
KLEVER, Bull. soc. chim. 18, 372 (1872) (Glyzerin).
KRUG und M'ELROY, Zentralbl. 1902, II, S. 157 (Aceton).
LASCZYNSKI, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2285 (1894) (Amylalkohol, Äther, Benzol, Äthylacetat, Pyridin).
MC'INTOSH, Journ. phys. chem. 7, 350 (1903) (Methyl- und Äthylalkohol).
NAUMANN, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3600, 4328 (1904) (Äthylacetat und Aceton, Pyridin, Methylal).
ODDO, Ac. dei Linc. 1901, I, S. 452 (Phosphoroxychlorid).
ODDO und TEALDI, Gaz. chim. 1903, II, S. 427.
ROHLAND, Zeitschr. f. anorg. Chem. 18, 327 (1898) (Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol).
RETGERS, Zeitschr. f. anorg. Chem. 3, 252 und 343 (1893) (Methylenjodid).
SCHLAMP, Dissertation, Darmstadt 1890, Zeitschr. f. phys. Chem. 14, 272 (1894) (Propylalkohol).
SCHRÖDER, Habilitationsschrift, Gießen 1904 (Pyridin).
ŠULC, Zeitschr. f. anorg. Chem. 25, 399 (1900) (Alkohole, Ester und Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe).
J. TIMMERMANS Bull. soc. chim. de Belgiqne 1906, 1.
TIMOFEJEFF, C. R. 112, 1224 (1891) (Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol).
WALDEN, Zeitschr. f. phys. Chem. 43, 400 (1903) (Schwefeldioxyd).

Man kann die Lösungsmittel in zwei, freilich nicht scharf voneinander abzugrenzende Gruppen teilen, die dissoziierenden mit hoher Dielektrizitätskonstante und die nicht dissoziierenden.

Zu den ersteren gehören die niederen Alkohole, das Aceton, das Schwefeldioxyd, das Ammoniak, die wasserfreie Blausäure und das Pyridin. Es ist klar, daß man bei Stoffen, welche einen erheblichen Bruchteil des Salzes zu dissoziieren vermögen, im allgemeinen auch ein höheres Lösungsvermögen für Salze zu erwarten hat, da in diesen Fällen der größere oder wenigstens ein großer Bruchteil der gelösten Menge in Form von Ionen vorliegt, und dementsprechend die im ganzen gelöste Menge sehr viel größer ist als die Konzentration des nichtdissoziierten Salzes in der Lösung.

In diesen Lösungsmitteln sind die Löslichkeitsverhältnisse einigermaßen denen in Wasser ähnlich. Charakteristisch ist, daß hier die Bromide sehr viel leichter löslich sind als die Chloride, und die Jodide wieder sehr viel leichter als die beiden anderen Halogensalze. Auffallend groß ist die Löslichkeit des Eisen- und Kupferchlorides und der Merkurihalogenide, die jedenfalls nicht mit der dissoziierenden Kraft dieser Lösungsmittel zusammenhängt, da diese Salze ja sogar in Wasser nur wenig in Ionen gespalten sind und daher in Lösungsmitteln mit geringer dissoziierender Kraft jedenfalls in kaum merklichem Betrage. Hier ist also die Löslichkeit wohl als eine spezifische Eigentümlichkeit des nichtdissoziierten Salzes anzusehen.

Eine eigentümliche Stellung nimmt das Pyridin ein, welches namentlich ein gutes Lösungsmittel für Lithiumchlorid ist und eine gut leitende Lösung dieses Salzes bildet. Auch löst es das in den anderen Lösungsmitteln unlösliche Silberjodid.

Gehen wir nun über zu der Betrachtung der vier letzten in der Tabelle angegebenen Lösungsmittel, des Äthers, Benzols, Schwefelkohlenstoffes und Chloroforms, also der Stoffe, welche entsprechend dem geringen Werte ihrer Dielektrizitätskonstante eine nur unmerkliche dissoziierende Wirkung auf die in ihnen gelösten Stoffe ausüben, so fällt sofort auf, daß die charakteristischen Salze, d. h.

die in wässeriger Lösung stark dissoziierten Stoffe wie die Salze der Alkalien und alkalischen Erden in diesen Lösungsmitteln ganz unlöslich sind, während Salze, deren Dissoziation in Wasser gering ist, wie Ferrichlorid, Mercurichlorid und -jodid sich leicht in ihnen lösen.

Eine sehr interessante Ausnahme bilden das Berylliumacetat und -acetylacetonat[1]), deren abnormes Verhalten damit zusammenhängt, daß diese Salze in wässeriger Lösung nur unmerklich dissoziiert sind.

---

[1]) Combes, C. R. 119, 1221 (1894). — Ch. L. Parsons, Zeitschr. f. anorg. Chem. 40, 412 (1904). — F. Haber und G. van Cordt, Zeitschr. f. anorg. Chem. 40, 465 (1904).

Kapitel IX.

Löslichkeitsänderung durch Zusätze.

1. Löslichkeitserniedrigung von Flüssigkeiten infolge der Auflösung eines dritten Stoffes.

Die Analogie des Verdampfungsvorganges mit dem Auflösungsvorgange läßt voraussehen, daß wenn man in einer Flüssigkeit A einen Stoff C auflöst, die Löslichkeit von A in einer zweiten Flüssigkeit B, welche den Stoff C nicht merklich löst, erniedrigt wird.

Bei der Auflösung des Äthers in Wasser z. B. spielt das Wasser dieselbe Rolle, wie bei der Verdampfung der leere Raum, der osmotische Druck tritt an Stelle des Dampfdruckes. Wenn man nun in dem Äther einen dritten, in Wasser unlöslichen Stoff auflöst, so wird dadurch, ebenso wie bei der Verdampfung der Druck des gesättigten Dampfes, der osmotische Druck und daher auch die Konzentration der gelösten Flüssigkeit, in unserem Beispiel des Äthers, herabgesetzt.

Der Betrag der Erniedrigung ist durch das gleiche Gesetz wie der Betrag der Dampfdruckerniedrigung durch den Zusatz eines nichtflüchtigen Stoffes gegeben.

In letzterem Falle gilt das RAOULTsche Gesetz

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{N} \quad , \tag{1}$$

worin p_0 den Dampfdruck des verdampfenden Stoffes im reinen Zustande, p den Dampfdruck der Lösung und N und n die Anzahl Mol des verdampfenden bzw. des zugesetzten Stoffes bedeuten.

Überträgt man den Satz auf unseren Fall der Löslichkeit von Flüssigkeiten und setzt für den osmotischen Druck der gesättigten Lösung die demselben proportionale Konzentration ein, so erhält man die von W. NERNST[1]) theoretisch und experimentell bewiesene Formel der Löslichkeitserniedrigung:

$$\frac{\eta_0 - \eta}{\eta_0} = \frac{n}{N} \quad , \tag{2}$$

worin η_0 bzw. η die Löslichkeit der Flüssigkeit A in reinem Zustande und nach erfolgtem Zusatze bedeuten.

Die Formel gilt für schwerlösliche Flüssigkeiten, da sie ja die für verdünnte Lösungen geltenden Gesetze voraussetzt.

Auf dieses Gesetz gründet sich dann ebenso wie auf das RAOULTsche Gesetz eine Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes des zugesetzten Stoffes C. Denn bedeutet M das Molekulargewicht der Flüssigkeit A, m dasjenige des zugesetzten Stoffes C und p die in 100 g der Flüssigkeit B enthaltene Gewichtsmenge des letzteren, so haben wir:

$$\frac{n}{N} = \frac{pM}{100\,m}$$

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 383 (1889); **6**, 16 (1890); **6**, 573 (1890).

und also nach Gleichung (2)

$$m = \frac{pM}{100} \frac{\eta_0}{\eta_0 - \eta} \qquad (3)$$

M muß dabei als bekannt vorausgesetzt werden; es ist etwa durch eine Gefrierpunktsbestimmung leicht zu ermitteln.

Die Ausführung der Methode ist nach der Natur der Flüssigkeit B und den zu ihrer Bestimmung anwendbaren Methoden verschieden. Die ersten Versuche von NERNST sind mit Valeriansäure ausgeführt worden, welche mit Alkali titriert wurde. Allgemeiner anwendbar und sehr genau ist die von NERNST für Äther angegebene Verwendung des Gefrierapparates zur Ermittlung der in der Lösung enthaltenen Substanzmenge und damit des gesuchten Molekulargewichtes.

F. W. KÜSTER[1]) untersuchte von dem gleichen Gesichtspunkte die Änderung der Löslichkeit des Phenols in gesättigter Kochsalzlösung — in reinem Wasser wäre seine Löslichkeit zu groß — durch zugesetzte Stoffe.

Endlich ist von TOLLOCZKO[2]) der Methode eine sehr bequeme Form gegeben worden, indem er eine große Menge Wasser und eine kleine Menge Äther in einen Kolben mit engem, geteiltem Halse brachte, so daß der Stand der Trennungsfläche der beiden flüssigen Phasen an der Teilung abzulesen war, und dann die Verschiebung derselben durch einen Zusatz bestimmte.

Wie die von den genannten Forschern erzielten Resultate beweisen, läßt sich mit den angegebenen Methoden eine Genauigkeit erreichen, die hinter derjenigen der übrigen Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung gelöster Stoffe in der Regel nicht erheblich zurückbleibt. An Einfachheit in der Ausführung ist sie denselben häufig überlegen.

2. Änderungen des Lösungsmittels.

Während die soeben betrachtete Erniedrigung der Löslichkeit, die bei der Auflösung eines dritten Stoffes in dem zu lösenden Stoffe eintritt, von der Theorie vorauszusehen war, betreten wir jetzt ein Gebiet, bei dem wir meistens auf theoretische Führung verzichten müssen, ja sogar häufig auf Fälle stoßen werden, die mit dem, was die Theorie in ihrer einfachen Form erwarten läßt, in Widerspruch stehen. Es sollen nämlich jetzt die Änderungen der Löslichkeit besprochen werden, welche sich zeigen, wenn wir dem Lösungsmittel einen dritten Stoff zusetzen und zwar zunächst allgemein, ohne Einschränkung auf ein bestimmtes Konzentrationsgebiet.

Da die Löslichkeit in hohem Grade vom Lösungsmittel abhängt, so ist von vornherein zu erwarten, daß auch eine Änderung desselben durch den Zusatz eines dritten Stoffes auf die Löslichkeit nicht ohne Einfluß bleiben wird. Es seien hier zunächst die Fälle ausgeschlossen, in denen der Zusatz chemisch auf den gelösten Stoff einwirkt, wie etwa bei der Auflösung des Calciumkarbonates beim Hinzufügen von Salzsäure oder des Jodsilbers beim Zusatze von Cyankalium. Hier finden natürlich, weil sich der zu lösende Stoff in einen andern umwandelt, sehr erhebliche Änderungen der Löslichkeit statt.

Doch soll hier gleich bemerkt werden, daß diese Unterscheidung, ob die Löslichkeitsänderung mit einem chemischen Vorgange zusammenhängt oder nicht, nicht ohne Willkür durchführbar ist und daß auch die Fälle, die man auf eine „physikalische“ Änderung zurückführt, möglicherweise auf chemischen Ursachen beruhen. So ist es möglich, daß die hier namentlich in Betracht kommende Erscheinung des „Aussalzens“ auf einer Hydratbildung und dadurch bewirkten Verminderung der Menge des als Lösungsmittel dienenden Wassers beruht; oder

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 324 und 328 (1894).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **20**, 389 (1896).

man kann sich, wenn die Löslichkeit eines wasserhaltigen Salzes durch einen Zusatz von Alkohol vermindert wird, über die Ursache dieses Vorganges ebenfalls die Vorstellung bilden, daß der Alkohol einen Teil des Wassers bindet. Derartige Annahmen sind jedoch unbewiesen und speziell in letzterem Falle liegen die Verhältnisse sicher nicht so einfach; so ist es wohl gerechtfertigt, wenn wir die Fälle, in welchen ein chemischer Vorgang als Ursache der Löslichkeitsänderung nicht mit Sicherheit nachweisbar ist, von den Fällen trennen, bei denen die Vermehrung oder auch Verminderung der Löslichkeit mit einer chemischen Veränderung des aufzulösenden Stoffes zusammenhängt. Wir wollen die ersteren Fälle als Änderungen des Lösungsmittels bezeichnen, ohne nähere Voraussetzungen über die Natur dieser Änderung zu machen und ohne auch die Hypothese auszuschließen, daß es sich um chemische Vorgänge handelt. Ein charakteristischer Unterschied besteht auch noch darin, daß die Änderungen des Lösungsmittels meistens eine sehr viel geringere Veränderung der Löslichkeit herbeizuführen pflegen, als die chemischen Veränderungen des Lösungsmittels.

a) Der gelöste Stoff ist ein Nichtelektrolyt.

Es seien zunächst die Untersuchungen angeführt, in denen der gelöste Stoff ein Nichtelektrolyt ist, in denen man daher am ehesten übersichtliche Verhältnisse erwarten sollte.

Wenn man zu einer gesättigten Lösung von Rohrzucker Alkohol zusetzt, so wird der Zucker dadurch ausgefällt. Daß der Zusatz in diesem Sinne wirkt, ist nicht auffallend, da der Rohrzucker bekanntlich in reinem Alkohol so gut wie unlöslich ist. Doch ist die Löslichkeitsänderung größer als man zunächst erwarten sollte. Die Resultate sind in der folgenden von G. Bodländer[1]) auf Grund der Messungen von Scheibler[2]) aufgestellten Tabelle angegeben. Unter S, A, W stehen die in 100 ccm der Lösung enthaltenen Gewichtsmengen des Rohrzuckers, des Alkohols und des Wassers, in der vierten Vertikalreihe die in 100 g Wasser enthaltene Menge der Substanz, in der fünften der Alkoholgehalt in 100 g Wasser.

Tabelle XVII.

Rohrzucker bei 14°.

100 ccm Lösung enthalten			$\frac{S\,100}{W}$	$\frac{A\,100}{W}$
S	A	W		
87,5	—	45,10	194,0	—
81,5	3,91	44,82	182,0	8,7
74,5	8,52	43,83	170,0	19,4
67,9	13,74	41,87	162,0	32,8
58,0	20,24	40,38	144,0	50,1
47,10	28,13	38,02	124,0	74,0
33,9	37,64	34,47	98,3	109,0
18,8	49,28	29,57	63,3	166,4
6,6	61,15	21,94	30,1	279,2
0,9	71,18	12,83	7,0	556,1
0,36	77,39	3,28	10,9	2345,0

Interessant ist hier vor allem die in den Zahlen der vierten Spalte hervortretende Abnahme der Löslichkeit. Die Bedeutung derselben ist ja die in

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **7**, 308 (1891).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **5**, 343 (1872).

er bei verschiedenen Mengen von Alkohol enthaltene Zuckermenge. en bis auf die vorletzte mit steigendem Alkoholgehalt abnehmen, so laß eine gewisse Menge von Wasser, wenn ihr Alkohol zugesetzt wird, ter zu lösen imstande ist, als sie für sich allein in reinem Zustande könnte.

DER hat versucht, die Resultate dieser Versuche durch die Formel:

$$\frac{W}{\sqrt[3]{S}} = \text{konst.}$$

doch ist die Übereinstimmung eine recht wenig befriedigende.

ırdige Ergebnisse zeigten sich bei einer Untersuchung von F. A. HOLLE- C. ANTUSCH[1]), welche die Löslichkeit von p-Acettoluidid, α-Acetnaph- ·lthioharnstoff, Benzoylphenylhydrazin, Triphenylguanidin, Acetanilid, rinitrobenzol und Alanin in Alko- sserzusatz untersuchten. Diese ait Ausnahme des Alanins sämt- sser unlöslich, trotzdem be- ısatz von Wasser zu dem Alko- meisten Fällen eine Erhöhung hkeit. Die Kurve, welche die ausgedrückt in Gramm auf 100 g :l, in ihrer Abhängigkeit vom t des angewendeten Alkohols :igt also ein Maximum (ver- ıebenstehende Figur 59). Dieses itt aber nicht immer bei dem ıssergehalte des Alkohols auf, ch auch immer in der Nähe lkoholgehalt findet. Auch fehlt es in einigen Fällen. Man darf also nen, daß es sich um eine von dem gelösten Stoffe ganz unabhängige des Wasser-Alkoholgemisches gerade bei einer bestimmten Konzen- infolge der Entstehung einer Verbindung von Wasser und Alkohol ıdern muß jedenfalls dem gelösten Stoffe auch eine Beteiligung an ge zuschreiben. Die Formel von BODLÄNDER wurde nicht bestätigt Hier tritt die merkwürdige Erscheinung, daß ein indifferenter Zusatz ıeblicher Einwirkung auf die Löslichkeit sein kann, noch viel deut- dem ersten Falle hervor.

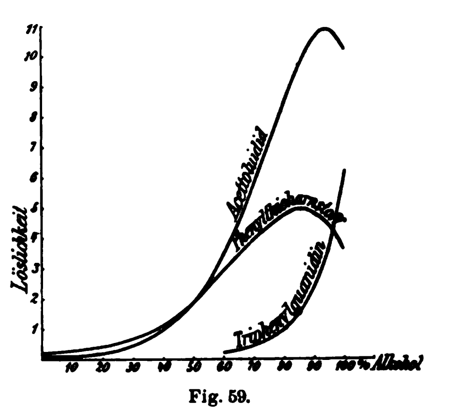


Fig. 59.

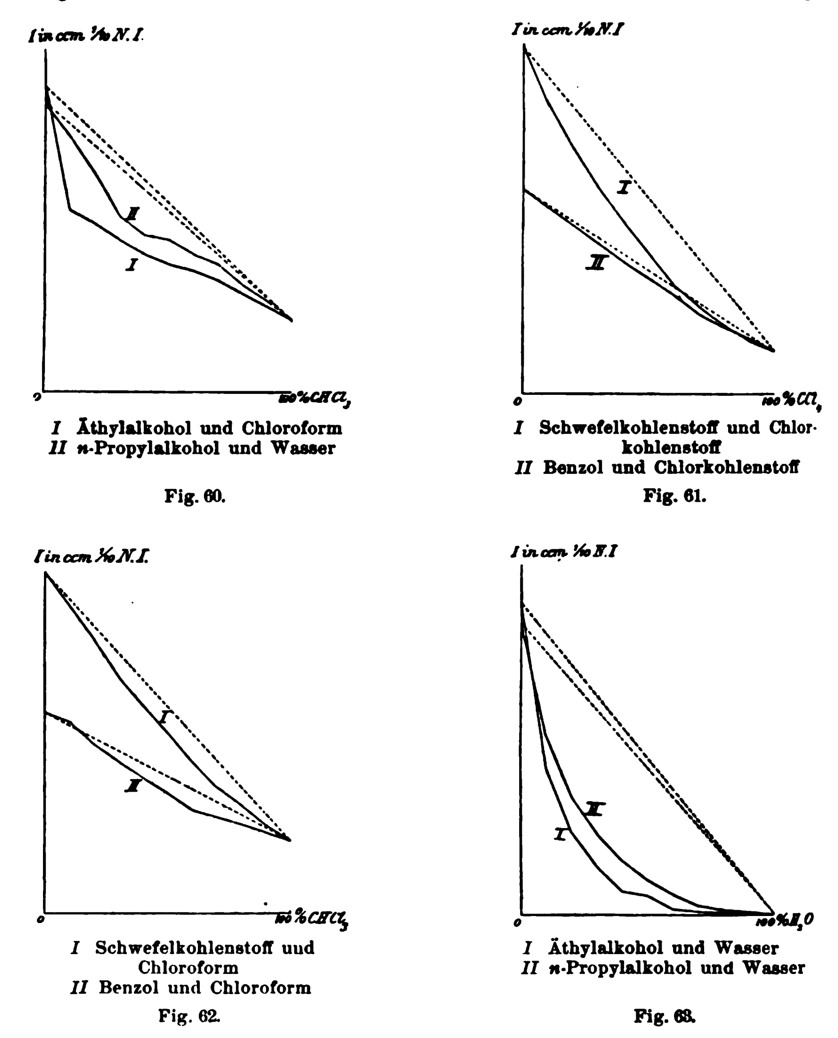
BRUNER[2]) ist die Löslichkeit des Jodes in Gemischen verschiedener :l untersucht worden. Es zeigte sich dabei wieder, daß die Löslichkeit ösungsmittelgemenge sich nicht additiv aus den Löslichkeiten in den andteilen zusammensetzt, sondern Abweichungen auftreten, die be- ·blich beim Wasser und bei den Alkoholen sind. Die der Abhandlung entnommenen Kurven (Fig. 60—63) geben ein Bild dieses Verhaltens. rte Gerade verbindet die in den reinen Lösungsmitteln beobachteten ı, sie würde also die Löslichkeit darstellen, wenn ein additives Ver- nde.

ı Fragen, um die es sich hier handelt, ist die Formart des zu lösenden Bedeutung. Es sollen daher hier auch die mit Gasen angestellten :sprochen werden.

trav. chim. **13**, 277 (1894).

hr. f. phys. Chem. **26**, 145 (1898). — Ähnliche Resultate sind auf indirektem M. DAWSON, Journ. chem. soc. **81**, 1086 (1902) erhalten worden.

Bei der Messung der Löslichkeit des Kohlenoxydes in Gemengen von nischen Lösungsmitteln hat F. W. SKIRROW[1]) etwas übersichtlichere Verhäl gefunden. Die Löslichkeit setzt sich hier in der Regel ziemlich annähernd a aus derjenigen der beiden Komponenten zusammen. Vor allem gilt die Lösungen von Naphthalin, Nitrobenzol, Anilin in Benzol und ähnlichen Fl keitspaaren. Dagegen ist für Essigsäure und Anilin eine sehr erhebliche weichung von dem einfachen additiven Verhalten beobachtet worden, desglei



I Äthylalkohol und Chloroform
II *n*-Propylalkohol und Wasser

Fig. 60.

I Schwefelkohlenstoff und Chlorkohlenstoff
II Benzol und Chlorkohlenstoff

Fig. 61.

I Schwefelkohlenstoff uud Chloroform
II Benzol und Chloroform

Fig. 62.

I Äthylalkohol und Wasser
II *n*-Propylalkohol und Wasser

Fig. 63.

für Essigsäure und Benzol oder Chloroform. In den beiden letzteren F wurde ein Maximum der Löslichkeit gefunden, ebenso für Schwefelkohlei und Äthylendichlorid.

Man könnte zunächst hier einen Zusammenhang mit der Dampfdruckk der beiden Lösungsmittel vermuten, die sich ja in vielen Fällen als in ei Zusammenhange mit den Löslichkeitserscheinungen stehend erwiesen haben. dessen geht aus der Arbeit von SKIRROW hervor, daß ein solcher Zusammen hier nicht besteht. So zeigen mehrere Flüssigkeitspaare, die ausgesproc Maxima oder Minima des Dampfdruckes haben, wie Alkohol mit Aceton, Ch

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 41, 139 (1903).

d Benzol oder Chloroform mit Methylalkohol, meistens eine geradlinige Löskurve, aber jedenfalls kein Maximum oder Minimum. Dagegen scheint die Löslichkeit der Gase eine Beziehung hat zur Oberflächenspannung ungsmittel. Denn SKIRROW fand, daß wenn die Oberflächenspannung ein n hat, die Löslichkeit ein Maximum aufweist.

ıe Untersuchung von A. CHRISTOFF[1]) über die Löslichkeit des Kohlen- ƺ hat diesen Zusammenhang mit der Oberflächenspannung bestätigt.

ıe Anzahl anderer Arbeiten, die sich nicht auf das ganze Konzentrations- :rstrecken, sondern auf die Wirkung verhältnismäßig kleiner Zusätze, zeigen s häufig eine sehr bedeutende Veränderung der Löslichkeit. Auf diese ıtungen wird weiter unten näher eingegangen werden.

b) Der gelöste Stoff ist ein Salz.

hr zahlreich, aber ohne allgemeines Ergebnis sind die Messungen über die ɜrung, welche die Löslichkeit von Salzen in Wasser beim Zusatz von inten Stoffen erfährt; hauptsächlich ist die Wirkung des Alkohols untersucht In fast allen Fällen wird die Löslichkeit durch derartige Zusätze ver- . In der folgenden Tabelle sind die Resultate der Untersuchung von LÄNDER[2]) wiedergegeben. Die Einrichtung der Tabelle ist die gleiche ɜn.

Tabelle XVIII.

Chlorkalium bei 14,5°.

ccm Lösung nthalten g		$\frac{S\,100}{W}$	$\frac{A\,100}{W}$
A	W		
—	88,10	33,03	—
2,79	26,85	31,29	3,26
4,98	24,67	29,37	5,93
10,56	20,56	25,82	13,4
15,57	17,24	22,91	20,7
20,66	14,27	20,24	29,3
24,25	13,25	19,76	34,7
40,42	6,35	12,58	80,5
48,73	3,82	9,41	120,0
48,70	3,80	9,35	119,8
68,63	0,30	1,93	441,4

Chlornatrium bei 13°.

100 ccm Lösung enthalten g			$\frac{S\,100}{W}$	$\frac{A\,100}{W}$
S	A	W		
31,60	—	88,70	35,63	—
23,23	11,81	78,41	29,66	15,07
20,81	15,99	74,61	27,89	21,35
18,86	19,39	71,45	26,42	27,14
16,23	24,95	65,80	24,16	37,93
12,66	32,33	57,96	21,85	55,79
9,13	40,33	49,34	18,52	81,74
5,93	49,28	38,54	15,40	129,70
3,47	57,91	29,37	11,80	197,2
1,52	63,86	21,62	7,04	295,4
0,50	72,26	11,24	4,40	642,9

Kaliumnitrat bei 17,7°.

A	W	$\frac{S\,100}{W}$	$\frac{A\,100}{W}$
—	90,00	27,61	—
9,06	83,10	18,52	10,9
23,33	69,81	11,54	33,4
37,53	54,21	7,86	69,2
42,98	48,15	7,01	89,3
51,23	27,32	5,25	137,3
61,65	24,74	3,35	248,4
69,60	13,95	1,43	499,0

Natriumnitrat bei 13°.

S	A	W	$\frac{S\,100}{W}$	$\frac{A\,100}{W}$
62,20	—	75,25	82,7	—
54,64	6,16	70,82	77,2	8,7
46,06	11,60	68,10	67,6	17,0
39,87	16,49	65,04	61,3	25,4
32,31	22,17	61,67	52,4	35,9
23,41	32,22	52,92	44,2	60,9
19,85	37,23	48,50	40,9	74,7
13,74	43,98	42,78	32,1	102,7
9,47	52,60	32,13	29,5	164,0
4,65	60,00	25,65	18,1	234,0
1,63	63,16	21,31	7,7	296,5

[1] Zeitschr. f. phys. Chem. **53**, 321 (1905).
[2] BODLÄNDER, Zeitschr. f. phys. Chem. **7**, 308 (1891).

Auch hier finden wir, wie beim Rohrzucker eine Abnahme der in der vierten Spalte angegebenen Werte, welche die in 100 g Wasser gelösten Salzmengen darstellen; es wird also auch hier ein Zusatz von Alkohol zu der gesättigten Salzlösung das Salz ausfällen.

Die oben angeführte (4) Formel glaubte BODLÄNDER auch hier bestätigt zu finden, doch sind die Unterschiede der berechneten und beobachteten Werte recht bedeutend, so daß der Formel jedenfalls eine allgemeine Gültigkeit abgesprochen werden muß; auch ist sie von anderen Autoren nirgends bestätigt gefunden worden.

Von anderen Untersuchungen auf diesem Gebiete seien hier noch folgende erwähnt: C. A. LOBRY DE BRUYN[1]), Über die Löslichkeit von Salzen, speziell von Hydraten in Methyl- und Äthylalkohol; H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM und F. A. H. SCHREINEMAKERS[2]), Über den Einfluß von Salzsäure auf die Löslichkeit des Eisenchlorides; H. BATHRIK[3]), Einwirkung von Alkohol und Aceton auf die Löslichkeit von Alkalisalzen; FLECKENSTEIN[4]), ebenfalls über Löslichkeit von Salzen in Wasser-Alkoholgemischen; W. HERZ und M. KNOCH[5]), Über die Löslichkeit von Salzen in Gemischen aus Wasser und Aceton.

Vielfach treten bei den Alkoholen oder dem Aceton infolge der Aussalzung zwei flüssige Schichten auf (vgl. darüber S. 160), wodurch natürlich, da das Lösungsmittel inhomogen wird, die Verhältnisse ganz andere werden. Die Nichtbeachtung dieses Umstandes hat manche der genannten Autoren zu einer fehlerhaften Deutung ihrer Versuchsergebnisse verleitet.

3. Einfluß kleiner Mengen von Nichtelektrolyten auf die Löslichkeit von Nichtelektrolyten.

Bisher sind nur die Untersuchungen besprochen worden, bei denen es sich um Gemische handelt, deren Konzentration sich von dem einen Lösungsmittel im reinen Zustande bis zu dem anderen erstreckten oder bei denen doch die Menge des zugesetzten Lösungsmittels ziemlich erheblich war. Besonderes Interesse beanspruchen aber die Fälle, in denen nur eine geringe Menge des zweiten Stoffes zugesetzt wird.

Vom theoretischen Standpunkte wäre zunächst zu erwarten, daß eine Veränderung des Lösungsmittels durch den Zusatz eines chemisch indifferenten Stoffes sich erst bei relativ hohen Konzentrationen des letzteren geltend macht. Denn da sich die verdünnten Lösungen wie ideale Gase verhalten, so läge die Vermutung nahe, daß auch hier ein dem DALTONschen analoges Gesetz besteht. Dieses Gesetz sagt bekanntlich aus, daß, wenn sich mehrere Gase in dem gleichen Raume befinden, jedes von ihnen den Druck ausübt, den es unter sonst gleichen Bedingungen ausüben würde, wenn es sich allein in dem betreffenden Raume befände, und daß daher auch der Druck des gesättigten Dampfes eines Stoffes ungeändert bleibt, wenn man in den Dampfraum ein zweites indifferentes Gas bringt, vorausgesetzt, daß die Drucke die Grenzen nicht übersteigen, welche für den idealen Gaszustand bestehen.

Die Übertragung dieses Satzes auf verdünnte Lösungen führt dann zu dem Schlusse, daß der Zusatz eines dritten Stoffes zu einer gesättigten Lösung den osmotischen Druck des gelösten Stoffes und daher auch seine Löslichkeit nicht beeinflußt, wenn die Verdünnung der Lösung so groß ist, daß auf sie die einfachen Gasgesetze anwendbar sind. Die Erfahrung hat aber überraschenderweise diesen Satz nicht bestätigt, sondern es haben sich in vielen Fällen sehr erhebliche Löslichkeitsbeeinflussungen durch Zusätze auch in großer Verdünnung gezeigt.

Im folgenden sollen die wichtigsten der hierhergehörigen Beobachtungen angeführt werden und zwar zunächst die Fälle, in denen sowohl der gelöste Stoff als auch der Zu-

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **10**, 782 (1892).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **15**, 588 (1894).
[3]) Journ. of phys. chem. **1**, 157 (1896).
[4]) Dissertation, Erlangen 1904.
[5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **41**, 315 (1905).

satz ein Nichtelektrolyt ist, und dann die analogen Verhältnisse, wenn einer der Stoffe ein Elektrolyt ist. Es zeigt sich diese Trennung als zweckmäßig, weil auch hier wieder die Lösungen von Elektrolyten durch ein eigentümliches Verhalten charakterisiert sind.

Es liegen hierüber verschiedene Beobachtungen vor, die sich aber zurzeit noch in kein System bringen lassen.

Schon erwähnt ist, daß man Zucker aus seiner wässerigen Lösung durch kleine Mengen von Alkohol ausfällen kann. So enthalten 100 ccm einer gesättigten wässerigen Lösung von Rohrzucker 87,5 g dieses Stoffes, eine Lösung in 8,7 Teile Alkohol enthaltendem Wasser dagegen nur mehr 81,5 g.

In anderen Fällen findet man dagegen, daß durch den Zusatz von Alkohol, Zucker und anderen Nichtelektrolyten die Löslichkeit organischer Stoffe in Wasser erhöht wird, wofür von Hoffmann und Langbeck[1]) mehrfache Beispiele gefunden wurden. Die zu lösenden Stoffe waren Benzoesäure, Salizylsäure und *o*-Nitrobenzoesäure, also lauter Halbelektrolyte. Da es sich hier um keine reine Erscheinung handelt, sondern die Veränderung des Dissoziationsgrades infolge des Zusatzes sich hier ebenfalls geltend machen dürfte, sind die Ergebnisse dieser Versuche zu allgemeineren Schlüssen kaum geeignet.

In anderen Fällen sind dann noch viel bedeutendere Wirkungen kleiner Zusätze auf die Löslichkeit beobachtet worden und zwar die stärksten bei einem Zusatze von Wasser.

Die unerwartet große Vermehrung, welche nach den Beobachtungen von F. A. Holleman und Antusch[2]) die Löslichkeit verschiedener indifferenter Stoffe in Alkohol durch den Zusatz sehr kleiner Wassermengen erfährt, obwohl die gelösten Stoffe selbst zum größten Teil in Wasser unlöslich sind, ist schon erwähnt worden.

H. Schiff[3]) fand für die Löslichkeit des Phloretins, $C_{15}H_{14}O_5$ des Phloroglucinesters der Phloretinsäure (*p*-Hydrocumarsäure: $HO\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO_2H$), folgende Werte:

in wasserfreiem Äther	0,4 %,
in Äther mit 1 % Wasser . . .	5,0 %,
in mit Wasser gesättigtem Äther	3,5 %,
in reinem Wasser	0,012 %.

Ähnliche Beobachtungen hat E. Boedtker[4]) über die Löslichkeit von Oxalsäure und einigen Salzen in Äther gemacht.

Sehr interessante Ergebnisse verdanken wir einer auf Anregung von Heinrich Goldschmidt ausgeführten Untersuchung von Eduard Meyer[5]), welcher die Änderung der Löslichkeit des *p*-Nitrophenols in Benzol, Xylol und Chloroform durch Zusatz verschiedener Stoffe untersuchte. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben. Die erste Spalte enthält die Konzentration des Zusatzes, die zweite die gemessene Löslichkeit des Nitrophenols und die dritte die molekulare Löslichkeitserhöhung, d. h. die prozentische Erhöhung dividiert durch die molekulare Konzentration des Zusatzes oder den Ausdruck

$$S = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 n} \cdot 100 \quad , \tag{5}$$

worin η_0 die Löslichkeit des Stoffes im reinen Lösungsmittel, η die gleiche Größe für das mit dem Zusatze versetzte Lösungsmittel und n die Konzentration des Zusatzes ausgedrückt in Mol im Liter bedeutet. Diese Größe kann man auch definieren als die durch den Zusatz in der Normalität 1 hervorgebrachte prozentische Erhöhung, vorausgesetzt, daß die Erhöhung überall der Konzentration des Zusatzes proportional ist. Die Konzentration ist überall gemessen durch Mol im Liter.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **51**, 385 (1905).
[2]) Rec. trav. chim. **13**, 277 (1894).
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **23**, 355 (1897).
[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. **22**, 511 (1897).
[5]) Dissertation, Heidelberg 1900.

Tabelle XIX.

Zugesetzter Stoff	Löslichkeit des *p*-Nitrophenols in Benzol: Konzentration des Zusatzes	Benzol: Konzentration des Nitrophenols	Benzol: Molekulare Löslichkeitserhöhung *S*	*m*-Xylol: Konzentration des Zusatzes	*m*-Xylol: Konzentration des Nitrophenols	*m*-Xylol: Molekulare Löslichkeitserhöhung *S*	Chloroform: Konzentration des Zusatzes	Chloroform: Konzentration des Nitrophenols	Chloroform: Molekulare Löslichkeitserhöhung *S*
—	—	0,0948	—	—	0,0763	—	—	0,1291	—
Wasser	0,1	0,1555	639,5	0,1	0,0993	343	0,1	0,2083	611
Äthylalkohol	0,1	0,1772	867,3	0,1	0,153	1087	0,1	0,2377	839
	0,2	0,2494	815	0,2	0,224	1006	0,2	0,3301	778
Bezophenon	0,1	0,1584	671	—	—	—	—	—	—
	0,2	0,2059	586	—	—	—	—	—	—
Äthylacetat	0,1	0,1448	528	0,1	0,1412	898	0,1	0,1931	494
	0,2	0,1971	539	0,2	0,1955	808	0,2	0,2559	489
Äthylbenzoat	0,1	0,1400	478	—	—	—	0,1	0,1895	466
	0,2	0,1790	447	—	—	—	0,2	0,2420	436
m-Nitrotoluol	0,1	0,1158	221	0,1	0,0948	272	0,1	0,1522	227
	0,2	0,1258	125	0,2	0,1010	178	—	—	—
Nitrobenzol	0,1	0,1032	88,6	—	—	—	—	—	—
	0,2	0,1197	130,6	—	—	—	—	—	—
Naphthalin	0,1	0,0964	—	—	—	—	—	—	—
	0,2	0,0964	—	—	—	—	—	—	—
m-Xylol	0,1	0,0949	—	—	—	—	—	—	—
	0,2	0,0949	—	—	—	—	—	—	—
Toluol	0,1	0,0949	—	—	—	—	—	—	—
	0,2	0,0949	—	—	—	—	—	—	—
Chloroform	0,1	0,0964	—	0,1	0,763	—	—	—	—
	0,2	0,0964	—	0,2	0,763	—	—	—	—
Benzol	—	—	—	—	—	—	0,1	0,1291	—
	—	—	—	—	—	—	0,2	0,1291	—

Eine weitere Reihe von wichtigen Tatsachen haben die Untersuchungen von D. Strömholm[1]) geliefert. In seiner ersten Arbeit untersuchte er die Löslichkeit des Quecksilberchlorides und einiger Doppelsalze desselben in Äther unter Zusatz von Wasser. Die Resultate gibt die folgende Tabelle, deren Einrichtung analog der obigen ist.

Tabelle XX.

Konzentration des Wassers	Konzentration des Quecksilberchlorides	Molekulare Löslichkeitserhöhung *S*
—	0,1515	—
0,0656	0,1795	282
0,1311	0,2069	279
0,1955	0,2339	278
0,2611	0,2589	271
0,3267	0,2849	269
0,3922	0,3100	267

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **44**, 63 und 721 (1903).

Ähnliche Ergebnisse wurden in der zweiten Arbeit mit Jod erhalten, bei :m auch ein geringer Zusatz von Wasser die Löslichkeit in Äther erhöht. ınlich wie Wasser wirkt namentlich der Alkohol, während andere Zusätze keine ler nur eine geringe Vermehrung der Löslichkeit bedingen. In der folgenden abelle sind die Resultate der Messungen zuerst für Äther, dann für Schwefel- hlenstoff als Lösungsmittel zusammengestellt. Die Einrichtung der Tabelle ist e gleiche wie die der obigen, die Zahlen bedeuten wieder Mol im Liter (Jod s Doppelmolekel $J_2 = 253{,}94$ gerechnet).

Tabelle XXI.

Löslichkeit von Jod in Äther.

Zugesetzter Stoff	Konzentration des Zusatzes	Konzentration des Jodes	Molekulare Löslichkeits-erhöhung S
—	—	0,8122	—
Wasser	0,2198	0,8701	32,4
Alkohol	0,2128	0,8624	29,1
	0,4256	0,9113	28,8
	0,6384	0,9601	28,5
	0,8512	1,0015	27,4
Schwefelkohlenstoff	0,593	0,844	6,68
Chloroform	0,399	0,769	−10,69
Benzol	1,07	0,805	− 0,856
Jodmethyl	0,554	0,867	− 1,22

Tabelle XXII.

Löslichkeit von Jod in Schwefelkohlenstoff.

Zugesetzter Stoff	Konzentration des Zusatzes	Konzentration des Jodes	Molekulare Löslichkeits-erhöhung S
—	—	0,7029	—
Alkohol	0,4556	0,7965	29,2
	0,9112	0,8552	22,6
Chloroform	0,419	0,680	−7,80
Äther	0,3046	0,745	19,62
	0,6092	0,792	20,82

In einer späteren Arbeit [1]) sind dann von STRÖMHOLM die Löslichkeiten einer größeren Anzahl von organischen Stoffen in Äther und ihre Beeinflussung durch geringe Mengen von Wasser gemessen werden. Es wurde auch hier in den meisten Fällen eine sehr erhebliche Erhöhung der Löslichkeit durch den Zusatz von Wasser beobachtet. Dieselbe war erheblich bei allen Sauerstoff enthaltenden Substanzen und den Amiden; am stärksten war sie bei den Karbonsäuren und den Phenolen. Keine merkliche Beeinflussung der Löslichkeit wurde bei Benzylsulfid, Azobenzol und Phenantren beobachtet.

Was die theoretische Deutung dieser Erscheinung betrifft, so ist von STRÖMHOLM die Ansicht vertreten worden, daß es sich hier um Additionsprodukte des gelösten Stoffes und des Zusatzes handelt. Seine Löslichkeitsbestimmungen des

[1]) Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi, Bd. 2, Nr. 7. Upsala 1905.

Jodes zeigen, daß Wasser, Alkohol und Äther eine stark erhöhende Einwirkung auf die Löslichkeit in Äther bzw. Schwefelkohlenstoff ausüben, die anderen Stoffe dagegen entweder eine sehr viel geringere Erhöhung oder eine Erniedrigung bewirken. Die ersteren Stoffe sind gleichzeitig diejenigen Lösungsmittel, in denen das gelöste Jod eine braune Farbe zeigt, während es in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff violett, also ebenso wie im Dampfzustande, gefärbt ist. Von verschiedenen Seiten ist es als wahrscheinlich hingestellt worden, daß die braunen Lösungen des Jodes ein Additionsprodukt desselben und des Lösungsmittels enthalten, während in den violetten nur die einfache Jodmolekel anwesend sei[1]. STRÖMHOLM sieht in dem Zusammenfallen dieser Farbenverschiedenheit mit der Löslichkeitsänderung einen Beweis dieser Vermutung. Es würde dann die starke Erhöhung, welche die Löslichkeit des Jodes durch Zusatz von Wasser, Alkohol und Äther erfährt, auf der teilweisen Bildung eines derartigen Additionsproduktes zurückzuführen sein. Als sicher bewiesen darf man jedoch diese Ansicht wohl nicht ansehen, denn die Existenz eines Additionsproduktes von Jod und Wasser ist nicht gerade sehr wahrscheinlich, auch kommen ähnliche Löslichkeitsbeeinflussungen in Fällen vor, in denen gar kein Grund zu einer derartigen Hypothese vorliegt. Mit der Löslichkeit des Jodes in Lösungsmittelgemischen hat sich auch L. BRUNER[2]) beschäftigt und bei seinen obenerwähnten Messungen Resultate gefunden, welche nicht sehr zugunsten der Hypothese von STRÖMHOLM sprechen. Ein Zusatz von Schwefelkohlenstoff erhöht nämlich die Löslichkeit des Jodes in Chloroform ebenfalls sehr bedeutend.

Es scheint wahrscheinlicher, daß diese Löslichkeitsänderungen mit den Abnormitäten zusammenhängen, welche namentlich das Wasser und der Alkohol anderen Lösungsmitteln gegenüber zeigen, vor allem mit den Eigentümlichkeiten in der Form der Dampfdruckkurve, dann aber auch mit der Neigung, sich zu entmischen, Erscheinungen, bei denen man wieder einen Zusammenhang mit der Dielektrizitätskonstanten und der Assoziation vermutet.

Doch ist die experimentelle Stütze für alle spezielleren Annahmen über die Ursache der Löslichkeitsbeeinflussung eine recht wenig befriedigende, und so fehlt den Versuchen, diese Erscheinungen auf eine der erwähnten Ursachen zurückzuführen, eine hinreichend sichere Grundlage.

4. Einfluß kleiner Mengen von Salzen auf die Löslichkeit von Nichtelektrolyten in Wasser.

Die Erscheinung, um die es sich hier handelt, ist unter dem Namen des „Aussalzens" schon sehr lange bekannt und in den letzten Jahren von verschiedenen Seiten eingehend untersucht worden, so daß sich etwas mehr allgemeine Gesichtspunkte für sie angeben lassen, als für die im vorausgehenden besprochenen Vorgänge.

Die Tatsache, daß man Alkohol aus seiner wässerigen Lösung durch Zusatz größerer Mengen von Kaliumkarbonat ausscheiden kann, und die Verwendung dieses Verhaltens zur Herstellung von starkem Alkohol, war schon RAYMUNDUS LULLUS bekannt und ist später von BASILIUS VALENTINUS ausführlich beschrieben worden[3]). In den organischen Laboratorien wird bekanntlich von diesem Aussalzen ein sehr ausgedehnter Gebrauch gemacht, wenn man einen in Wasser teilweise löslichen Stoff vollständiger abscheiden will oder auch, wenn man seine Extraktion mit Äther erleichtern will. In letzterem Falle ist nämlich die in den Äther gehende Menge der Substanz um so größer, je kleiner die Löslichkeit in

[1]) BECKMANN und STOCK, Zeitschr. f. phys. Chem. **17**, 107 (1895); A. HANTZSCH und A. VAGT, Zeitschr. f. phys. Chem. **38**, 730 (1901).

[2]) L. BRUNER, Zeitschr. f. phys. Chem. **26**, 145 (1898).

[3]) KOPP, Geschichte der Chemie **4**, 275.

Wasser im Verhältnis zu derjenigen im Äther ist, und infolgedessen verschiebt die Einwirkung, welche die Löslichkeit in Wasser herabmindert, das Teilungsverhältnis zugunsten des Äthers. Man weiß auch schon lange, daß die verschiedenen Salze hier nicht gleichmäßig wirken, sondern daß sich die Sulfate besser zum Aussalzen eignen als die meisten anderen Salze.

Während bei den im vorausgehenden besprochenen Fällen eine Erhöhung der Löslichkeit durch den Zusatz die Regel war, tritt hier beim Zusatze von Elektrolyten fast ausnahmslos eine Verminderung auf.

Es muß bemerkt werden, daß die hier zu besprechende Erscheinung des Aussalzens nicht verwechselt werden darf mit der Abscheidung von Kolloiden als Gele aus wässeriger Lösung durch Salzzusatz, ein Vorgang, der auch häufig als „Aussalzen" bezeichnet wird. Beide Erscheinungen haben aber durchaus nichts miteinander gemeinsam. Die Löslichkeitsänderung durch Salze ist ein umkehrbarer Vorgang, während es sich bei der Gelbildung oder Ausflockung um einen nicht umkehrbaren Prozeß handelt, der wahrscheinlich nach genügend langer Zeit auch freiwillig ohne den Zusatz des Salzes erfolgen würde und durch den letzteren nur beschleunigt wird. Die vollkommene Verschiedenheit dieser beiden Vorgänge geht auch daraus hervor, daß sich für die Wirksamkeit der verschiedenen Salze bei beiden Vorgängen eine ganz andere Reihenfolge ergibt.

Bei diesen Löslichkeitsänderungen durch Salze hat sich das wichtige Resultat gezeigt, daß der Vorgang, wenigstens der Hauptsache nach, von der Natur des auszusalzenden indifferenten Stoffes nicht abhängt. Auch dessen Aggregatzustand bewirkt keine wesentliche Veränderung der Erscheinung, und darum scheint es gerechtfertigt, wenn hier nicht die zahlreichen Arbeiten auf diesem Gebiete im einzelnen besprochen werden, sondern versucht wird, einen zusammenfassenden Überblick über ihre Resultate zu geben.

Im folgenden sind die diese Erscheinung betreffenden Arbeiten mit Angabe des Nichtelektrolyten, dessen Löslichkeitsänderung durch Salze untersucht wurde, zusammengestellt.

F. Raoult, Ann. de chim. et phys. (5) **1**, 262 (1874) (Ammoniak).
Setschenow, Mém. de l'Acad. imp. des sc. de St. Petersbourg (7) **22**, Nr. 6 (1875); **34**, Nr. 3 (1886); **35**, Nr. 7 (1887); Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 117 (1889); Ann. de chim. et phys. (6) **25**, 226 (1892) (Kohlendioxyd).
H. Steiner, Wied. Ann. **52**, 275 (1894); Dissertation, Straßburg 1893 (Wasserstoff).
V. Gordon, Zeitschr. f. phys. Chem. **18**, 1 (1895) (Stickstoffoxydul).
W. Roth, Zeitschr. f. phys. Chem. **24**, 114 (1897) (Stickstoffoxydul).
H. v. Euler, Zeitschr. f. phys. Chem. **31**, 360 (1899) (Äthylacetat).
V. Rothmund, Zeitschr. f. phys. Chem. **33**, 401 (1900) (Phenylthioharnstoff).
W. Gaus, Zeitschr. f. anorg. Chem. **25**, 236 (1900) (Ammoniak).
L. Braun, Zeitschr. f. phys. Chem. **33**, 721 (1900) (Stickstoff und Wasserstoff).
D. Konowalow, Chem. Zentralblatt 1900 (Ammoniak).
Perman, Journ. of the chem. soc. **79**, 725 (1901); **81**, 480 (1902) (Ammoniak).
R. Abegg und H. Riesenfeld, Zeitschr. f. phys. Chem. **40**, 84 (1902) (Ammoniak).
Ch. J. J. Fox, Zeitschr. f. phys. Chem. **41**, 458 (1902) (Schwefeldioxyd).
Petru Bogdan, Ann. sc. de l'univ. de Jassy 1902, S. 1 (Phenylthioharnstoff und Borsäure).
V. Rothmund und N. T. M. Wilsmore, Zeitschr. f. phys. Chem. **40**, 611 (1903) (Phenol, Essigsäure und Borsäure).
W. Biltz, Zeitschr. f. phys. Chem. **43**, 41 (1903) (Phenylthioharnstoff).
Mac Lauchlan, Zeitschr. f. phys. Chem. **44**, 600 (1903) (Schwefelwasserstoff, Brom, Jod).
H. Riesenfeld, Zeitschr. f. phys. Chem. **45**, 461 (1903) (Ammoniak).
W. Knopp, Zeitschr. f. phys. Chem. **48**, 97 (1904) (Wasserstoff und Stickstoffoxydul).
G. Geffcken, Zeitschr. f. phys. Chem. **49**, 257 (1904) (Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlendioxyd und Stickstoffoxydul).
H. v. Euler, Zeitschr. f. phys. Chem. **49**, 303 (1904) (Äther und Anilin).
Hoffmann und Langbeck, Zeitschr. f. phys. Chem. **51**, 385 (1905) (Benzoesäure, Salizylsäure und Nitrobenzoesäure.
A. Christoff, Zeitschr. f. phys. Chem. **53**, 321 (1905) (Kohlendioxyd).
Harald Lundén, Zeitschr. f. phys. Chem. **54**, 532 (1906) (Aminobenzoesäure).
M. Levin, Zeitschr. f. phys. Chem. **55**, 513 (1906); Dissertation, Göttingen 1904 (Pikrinsäure).

Aus diesen Messungen haben sich folgende allgemeine Gesetzmäßigkeiten ableiten lassen:

1. Salze wirken mit ganz wenig Ausnahmen vermindernd auf die Löslichkeit von Nichtelektrolyten ein. Die Verminderung steigt mit der Konzentration des Salzes und zwar annähernd proportional derselben.

SETSCHENOW, dem wir die erste systematische Untersuchung der Erscheinung verdanken, hatte für die Abhängigkeit der Löslichkeit des Kohlendioxydes von der Konzentration des zugesetzten Salzes die Formel aufgestellt:

$$\eta = \eta_0 e^{-kn} \tag{6}$$

oder

$$\frac{1}{n} \log \frac{\eta_0}{\eta} = k \quad , \tag{6a}$$

worin η_0 bzw. η die Löslichkeit in Wasser bzw. der Salzlösung, n die molekulare Konzentration der letzteren und k eine Konstante bedeuten.

Von JAHN ist aus den Messungon von GORDON ein anderes Gesetz abgeleitet worden, nämlich eine Proportionalität mit der $\frac{2}{3}$ten Potenz der Konzentration; es sollte mit anderen Woten der Ausdruck

$$\frac{\eta_0 - \eta}{\eta_0 n^{\frac{2}{3}}} \tag{7}$$

konstant sein. Da jedoch die Messungen von GORDON, sowie diejenigen von BRAUN und W. ROTH, aus welchen eine Bestätigung dieser Formel hervorzugehen schien, nach der sorgfältigen Prüfung durch G. GEFFCKEN nicht sehr zuverlässig sind und alle anderen Messungen diese Formel nicht bestätigt haben, so darf es wohl als erwiesen angesehen werden, daß die Formel von JAHN den Tatsachen nicht entspricht, um so mehr, als vom theoretischen Standpunkte ein derartiges Gesetz äußerst unwahrscheinlich ist.

Die anderen Versuche deuten aber alle darauf hin, daß die Verminderung der Löslichkeit wenigstens mit sehr großer Annäherung als proportional der Konzentration des zugesetzten Stoffes betrachtet werden kann.

Es erweist sich, namentlich wenn man die Wirkung auf verschiedene gelöste Stoffe vergleichen will, als zweckmäßig, die relative Löslichkeitsverminderung, das ist die Größe

$$\frac{\eta_0 - \eta}{\eta_0} \quad ,$$

zu betrachten. Dividiert man diesen Ausdruck durch die in molekularen (bzw. äquivalenten) Mengen ausgedrückte Konzentration n des Zusatzes, so erhält man wie früher (S. 145) die molekulare bzw. äquivalente Löslichkeitserniedrigung

$$k = \frac{\eta_0 - \eta}{\eta_0 n} \quad , \tag{8}$$

d. h. die von einem Mol (bzw. Äquivalent) des zugesetzten Stoffes hervorgebrachte Erniedrigung. Dieser Ausdruck ist, wenn die obige Annahme von der Proportionalität der aussalzenden Wirkung mit der Konzentration des Zusatzes richtig ist, unabhängig von der Konzentration. Er bedeutet die relative Verminderung der Löslichkeit, welche in einer Normallösung des Stoffes auftritt. Die Versuche haben eine sehr annähernde Konstanz dieses Ausdruckes ergeben. Wenn η_0 von η wenig verschieden ist, wird Gleichung (8) mit (6a) identisch. Die kleinen Abweichungen liegen in dem Sinne, daß die molekularen Erniedrigungen bei ver-

dünnten Lösungen etwas höher ausfallen, als bei den konzentrierteren. Es ist dieses Resultat für die Auffassung der ganzen Erscheinung nicht unwichtig, denn es zeigt, daß es sich hier keineswegs um eine Einwirkung handelt, die bei sehr großer Verdünnung zum Verschwinden kommt, sondern daß die gleiche Salzmenge bei höheren Verdünnungen sogar etwas stärker wirkt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß es sich hier um eine Wirkung der Ionen des Salzes handelt, die ihrer Konzentration genau proportional ist und daß die höheren Werte für größere Verdünnung darin ihren Grund haben, daß die Dissoziation mit der Verdünnung zunimmt.

Die nebenstehenden Kurven, welche sich auf die Änderung der Löslichkeit des Phenylthiokarbamides in Wasser durch Zusatz von Salzen beziehen, sind, dem aufgestellten Gesetze entsprechend, sehr angenähert, gerade Linien.

Fast immer wurde eine erhebliche Erniedrigung der Löslichkeit beobachtet; nur in einem Falle, beim Baryumnitrat, ist eine Veränderung der Löslichkeit nicht merklich, in einem anderen Falle, beim Ammoniumnitrat, ist eine deutliche Erhöhung der Löslichkeit eingetreten. Solche Erhöhungen sind noch mehrfach beobachtet worden, z. B. von BILTZ bei anderen Nitraten. Ihrem absoluten Betrage nach sind sie immer viel kleiner als die bei den übrigen Salzen auftretenden Erniedrigungen.

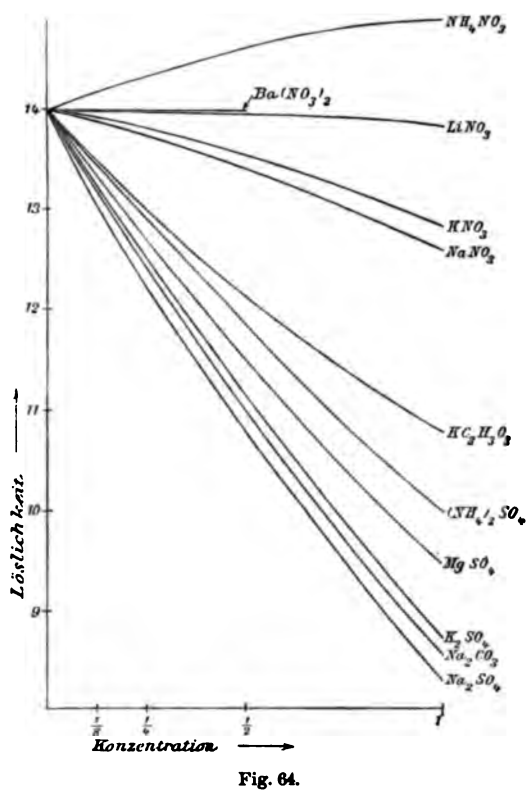


Fig. 64.

Ebenfalls eine Erhöhung ist von LEVIN bei Verwendung von Pikrinsäure als Bodenkörper beobachtet worden. Da die Pikrinsäure eine sehr starke Säure ist, wird hier eine doppelte Umsetzung mit dem gelösten Salze stattfinden, wodurch immer eine Erhöhung bewirkt wird. Diese Erscheinung gehört also zu den im nächsten Kapitel genauer zu besprechenden Löslichkeitsänderungen infolge von chemischen Reaktionen.

Beide Wirkungen treten gleichzeitig auf, wenn der Bodenkörper eine mittelstarke Säure ist. Dann kann das Zusammenwirken beider Umstände dazu führen, daß zuerst durch den Zusatz eine Erhöhung der Löslichkeit des Halbelektrolyten eintritt und dann nach dem Durchlaufen eines Maximums eine Abnahme, wofür von HOFFMANN und LANGBECK bei der Salizylsäure und *o*-Nitrobenzoesäure Beispiele gefunden wurden, während bei der viel schwächeren Benzoesäure eine Löslichkeitsverminderung wie bei Nichtelektrolyten eintritt und nur in einigen Fällen eine kaum wahrnehmbare Andeutung eines Maximums gefunden wurde. Die Theorie hat ein solches Maximum bei Halbelektrolyten voraussehen lassen.

Von dem gleichen Gesichtspunkte dürften die Beobachtungen von HARALD LUNDÉN an der Aminobenzoesäure, einem amphoteren Elektrolyten, zu erklären sein und daher ebenfalls zu den im nächsten Kapitel zu besprechenden Erscheinungen gehören.

2. Die Wirkung der Salze ist eine sehr verschiedene. So beobachtete ich bei Zusatz von Baryumnitrat zu Phenylthioharnstoff gar keine merkliche Änderung der Löslichkeit, bei Natriumsulfat dagegen eine äquivalente Erhöhung von etwa 40%. Vergleicht man nun die Änderung, welche die Löslichkeit verschiedener Nichtelektrolyte durch den Zusatz von Salzen erfährt, so zeigt sich, wie von H. v. EULER und V. ROTHMUND zuerst hervorgehoben wurde, die bemerkenswerte Tatsache, daß die Reihenfolge der Salze, wenn man sie nach der Stärke ihrer vermindernden Wirkung auf die Löslichkeit ordnet, für die verschiedenen Nichtelektrolyte sehr annähernd die gleiche ist.

In der nebenstehenden Tabelle sind die relativen äquivalenten Löslichkeitserniedrigungen multipliziert mit 100 für verschiedene Salze und Nichtelektrolyte im Anschluß an die von EULER und LEVIN gegebenen Tabellen zusammengestellt.

Die Zahlen bedeuten die relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung in Prozenten. Diese Größe ist ja von der Konzentration annähernd unabhängig. Es gibt freilich manche Fälle, in denen dies nicht genau zutrifft. Es ist dann der Wert für normale Konzentration oder für die dieser am nächsten kommende Konzentration eingesetzt. Die in den letzten vier Spalten angegebenen Zahlen betreffen Stoffe, die ein von den übrigen abweichendes Verhalten zeigen und die daher bei Bildung des Mittelwertes (Spalte 12) nicht berücksichtigt wurden; daß diese Abnormität mit einer chemischen Einwirkung zusammenhängt, ist wahrscheinlich.

Ein Überblick über die Tabelle zeigt sofort, daß die verschiedenen Salze, der Stärke ihrer aussalzenden Wirkung nach geordnet, für die verschiedenen Nichtelektrolyten die gleiche Reihenfolge liefern. Ausnahmen von diesem Satze finden sich nur dann, wenn die Unterschiede der Wirksamkeit von zwei Salzen klein sind und daher der Zahlenwert unsicher ist.

Der Zahlenwert der äquivalenten relativen Löslichkeitserniedrigung ist jedoch für die verschiedenen ausgesalzenen Stoffe ungleich. Die Schwankungen sind auch ziemlich groß und ein Zusammenhang mit der Natur oder eine Abhängigkeit vom absoluten Werte der Löslichkeit nicht ersichtlich. Aus diesem Grunde hat auch das Ziehen eines Mittelwertes nur die Bedeutung, eine annähernde Vorstellung über die Größenordnung der Einwirkung zu geben.

Aus der Tabelle sieht man auch, daß die aussalzende Wirkung, wie ja von vornherein zu vermuten ist, ein additives Verhalten in bezug auf die beiden Ionen zeigt. Kaliumsalze wirken immer stärker als Ammoniumsalze, Natriumsalze stärker als die beiden anderen. Ebenso sind bei dem gleichen Anion die Chloride stärker als die Nitrate, die Sulfate wieder stärker als die Chloride usf. Man wird also jedem Ion für sich eine gewisse Wirksamkeit zuzuschreiben haben, doch sieht man, daß dieselbe bei den Anionen viel erheblicher ist, so daß das Anion als maßgebend für die Frage nach der Einwirkung eines Salzes zu betrachten ist. Und zwar zeigt es sich, daß die Nitrate am schwächsten wirken, die Sulfate und Karbonate am stärksten und die Halogensalze in der Mitte stehen. Unter den Halogensalzen finden wir bei den Jodiden die kleinste Wirkung, dann folgen Brom und Chlor. Es nimmt also die Wirksamkeit mit dem Atomgewicht des Halogens ab oder mit dessen Elektroaffinität zu, während man aus dem Verhalten der übrigen Anionen eher auf die umgekehrte Beziehung zur Elektroaffinität schließen würde. Eine Beziehung zum chemischen Verhalten der Anionen ist also nicht unmittelbar ersichtlich.

Bei den Kationen zeigt sich die Reihenfolge: NH_4, Cs, Li, Rb, K, Na.

Sehr eigentümlich ist nach den Beobachtungen von BILTZ das Verhalten der Cäsium- und Rubidiumnitrate, die eine sehr merkliche Erhöhung der Löslichkeit bewirken. Doch scheint es sich bei diesen Salzen, die nur in einem einzigen Falle, beim Phenylthioharnstoff, geprüft worden sind, um außergewöhnliche Verhältnisse zu handeln, denn hier ist die Löslichkeitsänderung nicht mehr, wie in den meisten anderen Fällen, der Konzentration des Salzes proportional.

Tabelle XXIII.

Relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung in Prozenten.

	Wasserstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Stickstoffoxydul	Sauerstoff	Kohlendioxyd	Schwefelwasserstoff	Phenylthiokarbamid	Äthylacetat	Äthyläther	Phenol	Mittel	Schwefeldioxyd	Anilin	Brom	Jod
	15°	25°	25°	25°	25°	25°	25°	20°	28°	18°	25°		25°	18°	25°	25°
	STEINER	GEFFCKEN	BRAUN KNOPP	GORDON GEFFCKEN	GEFFCKEN	SETSCHENOW GEFFCKEN	MAC LAUCHLAN	ROTHMUND BILTZ	EULER	EULER	ROTHMUND WILSMORE		FOX	EULER	MAC LAUCHLAN	MAC LAUCHLAN
NH_4NO_3	—	—	—	—	—	3	—	—7	—	—	—	—1	—7	—	—	—10
½ $Ba(NO_3)_2$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	—	—	—	—
HNO_3	—	4,9	—	—1	4	—4	—	—	—	—	—	0,8	—	—	—	—
$LiNO_3$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	—	—	—	—
$NaNO_3$	19	—	—	—	—	10	11	10	—	—	—	12	—	—	18	11
KNO_3	20	—	—	—	—	9,6	9	8	12	31	—	15	—6	—	15	5
NaJ	—	8,1	—	—	—	—	—	0,7	—	—	—	4	—	—	—	—
KJ	—	—	—	17	—	12	2	—4	—	26	—	9	— 36,7	—	—	—
NaBr	—	—	—	27	—	—	6,5	—	—	—	—	17	—	—	—	—
KBr	—	—	—	18	—	14	5,5	—	—	—	—	12	—19	—	—	—
LiCl	16	—	—	19	—	17	—	—	—	34	—	22	—	23	—	—
NaCl	21,5	—	34	24	27,6	21	15	28	34	42	—	27	—	29	—	—
NH_4Cl	—	—	—	11	—	—	4	—	—	—	—	8	—	—	—	—
KCl	20	—	—	20	—	15	15	24	30	40	—	23	—10	—	—	—
½ $CuCl_2$	21	—	32	23	—	—	—	25	—	—	—	25	—	17	—	—
HCl	—	7,0	—	4,4	6,8	3,3	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—
$NaClO_3$	—	—	—	—	—	—	—	12,6	—	—	—	13	—	—	—	—
$KClO_3$	—	—	—	—	—	—	—	12,2	—	—	—	12	—	—	—	—
$KC_2H_3O_2$	—	—	—	—	—	—	—	23	—	—	—	23	—	—	—	—
NaOH	—	28	—	—	34	—	—	—	—	54	—	38	—	—	—	—
KOH	—	26	—	27	33	—	—	—	—	—	—	29	—	—	—	—
½ H_2SO_4	—	—	—	8,7	10,7	6,8	—	—	—	—	—	8	—	—	—	—
½ $(NH_4)_2SO_4$	—	—	—	—	—	—	18	28	—	—	—	23	—3	—	—	12
½ $MgSO_4$	23	—	—	29	—	30	—	32	39	—	—	31	—	—	—	—
½ K_2SO_4	—	—	—	—	32,8	—	22	37	43	—	42	36	—	—	27	15
½ Na_2SO_4	27	—	—	30	—	32	27	41	—	53	—	37	5	—	29	25
½ Na_2CO_3	29	—	—	—	—	—	—	38	—	54	—	40	—	47	—	—

Die Salze der mehrwertigen Metalle verhalten sich, soviel bekannt, nicht sehr verschieden von den Alkalisalzen. So fanden sich beim Calciumchlorid und Magnesiumsulfat Werte, die denen der entsprechenden Kalisalze sehr nahe liegen. Eine Beziehung zur Stellung der Metalle in der Spannungsreihe oder einer anderen chemischen Eigenschaft ist auch hier nicht erkennbar.

3. Die relative Löslichkeitsänderung ist von der Temperatur nahezu unabhängig.

Für das Phenylthiokarbamid haben sich bei verschiedenen Temperaturen für die äquivalente relative Löslichkeitserniedrigung durch Kaliumsulfat folgende Werte ergeben:

0°	38
10°	38
20°	39
30°	39
40°	40.

Obwohl die Löslichkeit des Phenylthiokarbamides zwischen 0° und 40° von 6,58 auf 30,01 Millimol im Liter steigt, ist die Zunahme bei den Zahlen in der obigen Tabelle kaum merklich. Das gleiche Resultat ist von R. ABEGG und RIESENFELD und von FOX gefunden worden, wenigstens in den Fällen, in welchen keine chemische Beeinflussung anzunehmen ist. Dagegen ergibt sich aus den genauen Versuchen von GEFFCKEN mit Sauerstoff, Kohlenoxyd und Stickstoffoxydul eine kleine, aber unverkennbare Abhängigkeit von der Temperatur in dem Sinne, daß die relative Erniedrigung bei tieferer Temperatur stärker ist. Es ist nicht wahrscheinlich, daß dieses Resultat auf einem prinzipiell verschiedenen Verhalten der Gase beruht. In Anbetracht der Kleinheit der Veränderung darf man aber wohl vermuten, daß eine sekundäre Ursache dieselbe hervorgerufen hat.

Jedenfalls geht aus allen Versuchen hervor, daß die Veränderlichkeit der relativen Löslichkeitserniedrigung mit der Temperatur von ganz anderer Größenordnung ist als diejenige der Löslichkeit selbst.

Daraus läßt sich nun auf Grund der VAN'T HOFFschen Formel (S. 43) ein wichtiger Schluß ziehen[1]).

Es sei η_0 die Löslichkeit in reinem Wasser, η diejenige in der Salzlösung, Q_0 und Q die zugehörigen Lösungswärmen, dann ist nach dieser Formel

$$\frac{d \ln \eta_0}{dT} = \frac{Q_0}{RT^2} \quad ,$$

$$\frac{d \ln \eta}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \quad ,$$

$$\frac{d \ln \frac{\eta_0}{\eta}}{dT} = \frac{Q_0 - Q}{RT^2} \quad .$$

Wenn nun die relative Löslichkeitserniedrigung

$$\frac{\eta_0 - \eta}{\eta}$$

nahezu unabhängig von der Temperatur ist, so gilt das gleiche für $\frac{\eta_0}{\eta}$, daher ist auch

$$\frac{d \ln \frac{\eta_0}{\eta}}{dT} = 0$$

oder

$$Q_0 = Q \quad ,$$

---

1) ROTHMUND, Zeitschr. f. phys. Chem. **33**, 401 (1900).

d. h. die Lösungswärme im Wasser ist ebenso groß wie in der Salzlösung; daraus folgt, daß beim Auflösen in der Salzlösung keine andere Wärmetönung auftritt als beim Auflösen im reinen Wasser, und dies weist darauf hin, daß die Erniedrigung der Löslichkeit in diesen Fällen nicht auf einer Reaktion des gelösten Stoffes mit dem Salze beruht — denn diese müßte ja im allgemeinen mit einer Wärmetönung verbunden sein —, sondern daß es sich um eine Änderung handelt, die mit dem Wasser infolge der Gegenwart des Salzes vor sich gegangen ist.

In den Fällen, in denen größere Werte der Veränderlichkeit der relativen Löslichkeitserniedrigung mit der Temperatur nachgewiesen sind, kann man dagegen, wie beim Ammoniak, chemische Vorgänge mit Sicherheit annehmen[1]. Es könnte auch, wie es nach den Beobachtungen von MAC LAUCHLAN beim Zusatze von Halogensalzen zu einer Jodlösung der Fall ist, eine chemische Reaktion ohne merkliche Wärmetönung eintreten, aber im allgemeinen darf wohl doch geringer Temperatureinfluß als sicheres Argument für das Fehlen eines chemischen Vorganges angesehen werden.

Da die Erscheinung des Aussalzens bei den verschiedensten Nichtelektrolyten immer in ungefähr gleicher Größenordnung, immer mit der gleichen Reihenfolge der Salze und in jeder Beziehung gleichartig auftritt, wenn man die Fälle von Komplexbildung ausschließt, so darf man sie jedenfalls nicht auf eine spezielle Reaktion des Salzes mit dem ausgesalzenen Stoffe zurückführen, sondern man wird annehmen müssen, daß durch die Aufnahme des Salzes mit dem Wasser eine für die einzelnen Salze sehr verschieden starke Veränderung vor sich geht, durch welche die Aufnahmefähigkeit des Wassers für indifferente Stoffe herabgesetzt wird. Was für eine Veränderung das ist, bleibt aber vollkommen unbestimmt. Man könnte an eine Bildung von Hydraten und dadurch bedingte Wasserbindung denken, eine Annahme, die einigermaßen durch die Tatsache gestützt wird, daß die Sulfate und Karbonate, welche am stärksten aussalzend wirken, auch eine große Neigung zur Bindung von Kristallwasser haben.

Eine andere zuerst von H. v. EULER[2] aufgestellte Hypothese bringt die Löslichkeitsänderung in Zusammenhang mit dem sogenannten inneren Drucke[3] der Lösung, einer freilich ebenfalls hypothetischen und der Messung nicht direkt zugänglichen Größe. Es ist nachgewiesen, daß eine Salzlösung sich in vieler Beziehung so verhält wie Wasser, das unter erhöhtem Drucke steht; so ist z. B. die Kompressibilität sowohl unter Druck[4] als bei der Auflösung eines Salzes[5] vermindert, die Temperatur des Dichtemaximums wird durch beide Einwirkungen erniedrigt[6] usw. Man kann sich als Ursache davon die „Elektrostriktion" denken[7], d. h. die durch die elektrostatische Ladung der Ionen hervorgerufene Kontraktion. Es ist auch versucht worden, die Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz bei den starken Elektrolyten auf die gleiche Ursache zurückzuführen. Nun weiß man, daß in verschiedenen Fällen das Volumen der Lösung durch die Aufnahme eines indifferenten Stoffes vergrößert wird; inwieweit eine Verallgemeinerung dieses Satzes zutreffend ist, kann man freilich nicht sagen. Setzt man ihn aber als richtig voraus, so muß man nach den früheren Darlegungen über den Einfluß des Druckes auf die Löslichkeit schließen, daß die Löslichkeit durch Erhöhung des Druckes hier verkleinert wird. Es wird also durch diese Annahmen die Ver-

---

[1] ABEGG und RIESENFELD, Zeitschr. f. phys. Chem. **40**, 103 (1902).

[2] Zeitschr. f. phys. Chem. **31**, 368 (1899); G. GEFFCKEN, ebenda **49**, 287 (1904).

[3] G. TAMMANN, Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 676 (1893); **13**, 174, 543 (1894); **14**, 163 433 (1896); **16**, 91, 139 und 659 (1895); **17**, 620 und 725 (1895); **21**, 529 und 537 (1896).

[4] AMAGAT, Compt. rend. **103**, 429 (1886).

[5] W. C. RÖNTGEN und SCHNEIDER, Wied. Ann. **29**, 165 (1886).

[6] DESPRETZ, Ann. de chim. et phys. **70**, 1 (1839); AMAGAT, Ann. de chim. et phys. **29**, 505 (1893).

[7] Vgl. NERNST und DRUDE, Zeitschr. f. phys. Chem. **15**, 79 (1894).

minderung der Löslichkeit erklärt. Für die Größe dieses inneren Druckes hat man ein annäherndes Maß in der Kontraktion, die beim Auflösen des Salzes stattfindet, ein zuverlässigeres in der Änderung, welche die Kompressibilität erfährt. Von der ersten Größe hat v. EULER, von der zweiten GEFFCKEN gezeigt, daß sie mit der aussalzenden Wirkung annähernd parallel gehen.

Dadurch findet diese Erklärung eine Stütze.

Aber auch dieser Erklärungsversuch enthält, wenigstens in seiner gegenwärtigen Form, noch so viel Unbestimmtes, daß er nicht wohl die Grundlage zu einer Theorie dieser Erscheinungen abgeben kann.

Es scheint daher am zweckmäßigsten zu sein, auf eine speziellere Vorstellung über die Ursache der aussalzenden Wirkung zu verzichten und die Beschreibung dieser Erscheinungen nur unter der Annahme einer Veränderung des Lösungsmittels durchzuführen. Diese Annahme schließt aber natürlich keine der angeführten spezielleren Vorstellungen aus. Auf diesem Wege hat zuerst W. NERNST[1]) und dann in nur formal verschiedener Weise H. JAHN[2]) die thermodynamischen Gleichungen, die den Vorgang beherrschen, entwickelt.

5. Einfluß kleiner Mengen von Nichtelektrolyten auf die Löslichkeit von Salzen im Wasser.

Es ist schon lange bekannt, daß es zu der behandelten Erscheinung der Aussalzung auch ein Gegenstück gibt, daß z. B. der Zusatz von Alkohol oder eines anderen indifferenten Stoffes die Löslichkeit von Salzen im Wasser erniedrigt. Auch diese Erscheinung tritt häufig schon bei größeren Verdünnungen auf, bei denen man eigentlich nach dem DALTONschen Gesetze eine Unabhängigkeit der Löslichkeit von einem in geringer Menge vorhandenen Zusatze erwarten würde. Es läßt sich auf theoretischem Wege zeigen, daß eine derartige Gegenseitigkeit notwendig vorhanden sein muß. Hier sollen zunächst die übrigens weniger zahlreichen experimentellen Untersuchungen auf diesem Gebiete besprochen werden, soweit es sich um geringe Mengen des zugesetzten Stoffes handelt.

Sehr bekannt, und früher erwähnt ist die Verminderung der Löslichkeit von Salzen durch Alkohol, Aceton und ähnliche Stoffe (vergleiche die auf S. 143 und 144 zitierten Arbeiten).

Ferner ist von GIRAUD[3]) eine Verminderung der Löslichkeit des Kaliumsulfates bei Ammoniakzusatz, von KUMPF[4]) eine solche des Chlornatriums durch Chlorzusatz, von LÖWENHERZ[5]) eine solche des wasserfreien Natriumsulfats durch Zusatz von Harnstoff beobachtet worden. Endlich sind beim Weinstein von WENGER[6]), ROELOFSEN[7]) und namentlich von ARRHENIUS[8]) sehr bedeutende Löslichkeitsverminderungen durch Zusatz von Rohrzucker, Glyzerin, Methyl- und Äthylalkohol gefunden worden. Speziell mit Rücksicht auf die Gegenseitigkeit dieser Erscheinung wurde von ROTHMUND und WILSMORE[9]) die erniedrigende Wirkung, welche ein Zusatz von Phenol oder Essigsäure auf Salze hat, untersucht. So sinkt die Löslichkeit des Kaliumsulfats im Wasser durch Zusatz von Phenol bis zur Sättigung, welche bei einer Konzentration von 0,498 Mol im Liter erreicht ist, von 0,6714 auf 0,5377, also um 19,9 %.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **38**, 487 (1901).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **41**, 257 (1902).
[3]) Bull. soc. chim. **43**, 552 (1885).
[4]) Dissertation, Graz 1881.
[5]) Zeitschr. f. phys. Chem. **18**, 70 (1896).
[6]) Amer. chem. Journ. **14**, 624; Zeitschr. f. anal. Chem. **32**, 616.
[7]) Amer. chem. Journ. **16**, 464 (1894); Zeitschr. f. anal. Chem. **34**, 100.
[8]) Zeitschr. f. phys. Chem. **31**, 226 (1899).
[9]) Zeitschr. f. phys. Chem. **40**, 611 (1902).

6. Gegenseitigkeit der Löslichkeitsbeeinflussung.

Eine thermodynamische Überlegung liefert den Beweis dafür, daß, wenn ne solche Löslichkeitsbeeinflussung stattfindet, sie eine **gegenseitige** sein muß, h. wenn der Zusatz eines Stoffes b die Löslichkeit von a vermindert, um-kehrt auch der Zusatz von a die Löslichkeit von b herabsetzt. Analog wird ıch eine Erhöhung immer gegenseitig sein müssen. Die mathematische Be-ehung ist gegeben durch die von ROTHMUND[1]) und auf anderem Wege von ERNST[2]) abgeleitete Formel

$$\frac{1}{\eta'} \ln \frac{\eta_0}{\eta} = \frac{1}{\eta} \ln \frac{\eta'_0}{\eta'} \quad ,$$

orin η_0 und η die Löslichkeit des einen Stoffes in Wasser bzw. in einer mit em zweiten Stoffe gesättigten Lösung, und η'_0 und η' die entsprechenden Größen r den zweiten Stoff sind. Die Formel gilt unter der Voraussetzung, daß die ösungen ideal verdünnte sind, d. h. daß auf sie die Gasgesetze mit Ausnahme esjenigen von Dalton anwendbar sind. Für den Fall, daß der erste Stoff ein eitgehend dissoziierter Elektrolyt ist, nimmt sie die Gestalt

$$\frac{i}{\eta'} \ln \frac{\eta_0}{\eta} = \frac{1}{\eta} \ln \frac{\eta'_0}{\eta'}$$

ı, wobei i den VAN'T HOFFschen Faktor bedeutet.

Daß in der Tat eine solche Gegenseitigkeit in der Löslichkeitsbeeinflussung ch bei Nichtelektrolyten vorhanden ist, zeigen die schon erwähnten Versuche n EDUARD MEYER[3]). Derselbe fand, daß mit der schon besprochenen Ver-ehrung der Löslichkeit des Nitrophenols in Benzol, Xylol und Chloroform durch satz von Wasser eine Vermehrung der Löslichkeit des Wassers in den ge-nnten Lösungsmitteln durch Zusatz von Nitrophenol parallel geht. Ähnliche sultate werden auch von STRÖMHOLM[4]) angeführt.

Auf Beispiele, in denen das Gegenstück zur Erscheinung des Aussalzens, mlich die Verminderung der Löslichkeit von Salzen durch Zusatz von Ammoniak, lor, Alkohol usw., auftritt, ist bereits oben hingewiesen worden.

Quantitativ ist die obige Formel bisher nur von ROTHMUND und WILSMORE prüft worden und hat für das Phenol eine befriedigende Übereinstimmung ergeben, hrend bei der Essigsäure die beobachtete Löslichkeitsänderung des Salzes zwar der von der Theorie verlangten Richtung liegt, aber ihrem Betrage nach viel groß gefunden wurde, was sich mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit auf eine ırke Veränderung des Dissoziationsgrades des Salzes durch die Anwesenheit r Essigsäure zurückführen läßt.

7. Löslichkeitsänderungen von Hydraten durch Zusätze.

Wenn man der gesättigten Lösung eines Hydrates einen indifferenten Stoff setzt, so wird dadurch die Löslichkeit erniedrigt werden, wie sich auf theoretischem ege nach der folgenden von H. GOLDSCHMIDT[5]) gegebenen Überlegung voraus-hen läßt.

Wir betrachten den Umwandlungspunkt, bei welchem das Hydrat in das ısserfreie Salz oder das nächst niedrige Hydrat übergeht. Dieser Punkt ist nach

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 675 (1901); ROTHMUND und WILSMORE, l. c.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 38, 487 (1902).
[3]) l. c.
[4]) l. c.
[5]) Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 145 (1895).

den früheren Darlegungen der Schnittpunkt der Löslichkeitskurven der beid Salze s. Wenn wir nun einen indifferenten Fremdkörper, z. B. Harnstoff, hinz setzen, so wird dadurch der Umwandlungspunkt genau wie ein Schmelzpunkt e niedrigt werden, er wird also etwa bei s_1 liegen, und wenn wir noch die Vorau setzung machen, daß die Löslichkeitskurve des wasserfreien Salzes durch de Zusatz keine wesentliche Verschiebung erfährt, so folgt, da der Umwandlung punkt hier wieder der Schnittpunkt der Löslichkeitskurven sein muß, daß di Kurve für das Hydrat höher liegen un ihr Verlauf etwa der Kurve $a_1 b_1$ ent sprechen wird.

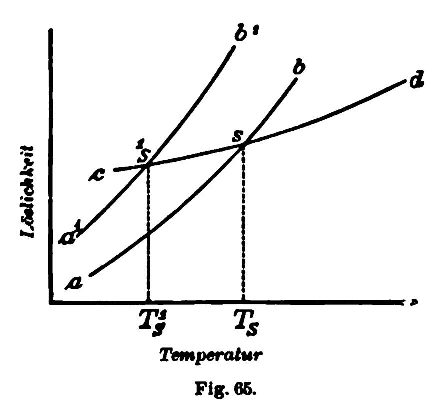


Fig. 65.

Es wird also die Löslichkeit de Hydrates durch den Zusatz erhöht un zwar durch gleiche molekulare Mengen des selben um gleich viel.

Diese Schlüsse hat GOLDSCHMIDT durc seine Messungen am p-Nitrophenolnatriun bestätigen können.

In einer späteren Untersuchung vo R. LÖWENHERZ[1]), der sich mit den gleiche Erscheinungen beim Glaubersalz beschäftigt hat sich dann gezeigt, daß die Verhältnis nicht ganz so einfach sind. Die Vorau setzung, daß die Löslichkeit des wasserfreien Salzes durch den Zusatz nicht g ändert wird, ist nämlich nicht allgemein zutreffend, wofür oben auf S. 156 meh fache Beispiele angeführt wurden. Speziell für das Glaubersalz zeigte es sic daß das wasserfreie Salz durch Zusatz von Harnstoff eine sehr beträchtliche E niedrigung seiner Löslichkeit erfährt, was zur Folge hat, daß die Erhöhung d Löslichkeit des Hydrates kaum mehr merklich ist.

8. Änderungen der kritischen Lösungstemperatur durch Zusätze.

a) Theorie und Beobachtungen.

Bei den bisherigen Betrachtungen über Löslichkeitsänderungen war ke Unterschied gemacht worden, ob der zu lösende Stoff ein fester Stoff, eine Flüss keit oder ein Gas ist. Und in der Tat ist auch der Verlauf der Erscheinu davon unabhängig.

Besondere Verhältnisse treten aber bei einem Flüssigkeitspaar in d Nähe des kritischen Lösungspunktes ein.

Daß schon sehr kleine Mengen von Zusätzen die kritische Lösungstempera stark verändern können, ist zuerst von L. CRISMER[2]) hervorgehoben worden: er l dies Verhalten namentlich mit Rücksicht auf seine große praktische Verwendb keit zur Untersuchung der Butter oder zur Prüfung organischer Substanzen ihre Reinheit genauer untersucht.

Eine eingehende Untersuchung dieser Erscheinung ist dann in meinem La ratorium von JEAN TIMMERMANS[3]) ausgeführt worden.

Er geht aus von der schon so oft bewährten Analogie des gasförmigen u gelösten Zustandes. Der Zusatz eines wenig flüchtigen Stoffes erhöht, wie in neue Zeit namentlich von CENTNERSZWER[4]) und E. H. BUCHNER[5]) geprüft worden ist, kritische Verdampfungstemperatur. Das gleiche gilt nun für die kritische Lösun

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 18. 79 1895.
[2]) Bull. de l'Acad. roy. de Belg. 30. 97 1895.
[3]) Die Arbeit wird in der Zeitschr. f. phys. Chem. 1906 erscheinen.
[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. 46. 427 1903.
[5]) Zeitschr. f. phys. Chem. 54. 665 1906.

temperatur in dem Falle, daß der gelöste Stoff nur in einem der beiden Bestandteile des Flüssigkeitsgemenges löslich ist. Diese Voraussetzung ist ja das Analogon dazu, daß der zugesetzte Stoff nicht merklich flüchtig ist. In der folgenden Tabelle sind einige Resultate der genannten Untersuchung mitgeteilt, die sich auf Phenol und Wasser beziehen. In der ersten Spalte steht der Name des zugesetzten Stoffes, in der zweiten dessen molekulare Konzentration n, ausgedrückt durch die in 1 kg der Lösung enthaltene Anzahl von Mol, in der dritten die beobachtete kritische Lösungstemperatur Θ' und in der vierten die molekulare Erhöhung derselben,

$$\Delta = \frac{\Theta' - \Theta}{n},$$

worin Θ die kritische Lösungstemperatur der beiden Stoffe ohne Zusatz bedeutet.

Tabelle XXIV.

Änderung der kritischen Lösungstemperatur von Phenol und Wasser durch Zusätze.

Zugesetzter Stoff	n	Θ'	Δ
	—	65,3	—
Naphthalin . . .	0,0148	68,5	216,2
	0,0343	72,6	212,8
	0,0592	77,6	207,7
	0,0809	82,0	206,4
	0,1239	89,6	196,1
Japankampfer . .	0,0724	81,9	229,2
	0,1225	92,4	221,2
Benzil	0,0542	79,7	265,7
	0,1170	95,8	260,6
Benzophenon . .	0,0583	81,1	271,0
	0,0916	88,1	248,9
Chlorkalium . . .	0,0232	77,4	83,0
Kaliumsulfat . .	0,0229	79,6	242,3
Kaliumnitrat . .	0,0122	71,2	61,0
Magnesiumsulfat .	0,0680	77,8	183,8
Baryumnitrat . .	0,0726	75,6	141,8
Benzoesäure . . .	0,2071	67,0	8,21
Weinsäure . . .	0,0506	66,3	20,0
Quecksilbercyanid .	0,0517	63,3	—38,6
Natriumoleat . .	0,0324	43,7	—672,8
Bernsteinsäure . .	0,1909	51,6	—71,7

Man sieht aus der Tabelle zunächst den ganz überraschend großen Einfluß derartiger Zusätze. Die molekulare Erhöhung ist von ganz anderer Größenordnung, als sie z. B. beim Gefrier- oder Siedepunkte beobachtet wurde. Sie kann etwa 100mal so groß sein.

Ferner zeigen die Zahlen, daß die molekulare Erhöhung annähernd unabhängig von der Konzentration und daß sie für die vier zuerst genannten Substanzen annähernd gleich ist. Es sind dies lauter Stoffe, die in Wasser so gut wie unlöslich sind, und für solche läßt sich also ein Satz aufstellen, welcher dem RAOULTschen Satze über die Gefrierpunktserniedrigung oder dem analogen Satze über die Siedepunktserhöhung entspricht, nämlich daß die molekulare Erhöhung der kritischen Lösungstemperatur eine Konstante ist.

Bei den Salzen, die umgekehrt nur in Wasser löslich sind, läßt sich eine Berechnung nicht genau durchführen, da der Dissoziationsgrad in dem Gemische

von Wasser und Phenol nicht bekannt ist. Doch sieht man, daß auch hier eine starke Erhöhung auftritt.

Sehr viel kleinere Werte der Erhöhung oder sogar in einigen Fällen eine sehr bedeutende Erniedrigung sind beobachtet worden bei den fünf letzten Stoffen: der Benzoesäure, der Weinsäure, der Bernsteinsäure, dem Quecksilbercyanid und dem ölsauren Natron. Es sind dies lauter Stoffe, die in Wasser und in Phenol löslich sind. Für diese gelten also offenbar ganz andere Gesetze.

Das Verhalten des ölsauren Natrons ist besonders interessant, denn die hier auftretende Erniedrigung der kritischen Lösungstemperatur übertrifft die bei den anderen Stoffen beobachteten Erhöhungen oder Erniedrigungen bedeutend. Während andere Salze die Löslichkeit des Phenols in Wasser vermindern, hat das Natriumoleat die umgekehrte Wirkung. Ein verhältnismäßig geringer Zusatz desselben macht das Phenol auch bei Zimmertemperatur mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Von dieser Eigenschaft des ölsauren Natrons und der anderen Seifen macht man eine wichtige Anwendung zur Herstellung von Lösungen der Phenole in Wasser. Löst man genügende Mengen einer Seife in Wasser auf und setzt Phenol oder Kresol usw. hinzu, so erhält man die vielfach angewendeten Desinfektionsmittel, deren bekannteste Vertreter das Lysol und Sapokarbol sind. Diese Mittel haben, abgesehen von den Vorteilen, welche ihr Gehalt an Seife bei Waschungen bietet, den Vorzug, daß ihr Gehalt an Phenol keiner Grenze durch die Löslichkeit desselben unterworfen ist.

Da die Löslichkeit des Zusatzes in den beiden Flüssigkeiten die Bedingung dafür ist, daß eine Erniedrigung der kritischen Lösungstemperatur eintritt, so wird man annehmen können, daß diese Erniedrigung um so größer ist, je mehr die beiden Löslichkeiten einander nahe kommen, und daß also die abnorm große Erniedrigung bei den Seifen durch eine große Löslichkeit in Wasser und in Phenol bedingt ist. Ob aber nicht doch noch andere Eigentümlichkeiten der Seifen mitwirken und namentlich ob hier nicht auch die Hydrolyse eine Rolle spielt, kann man noch nicht mit Sicherheit entscheiden.

Ähnliche Änderungen der kritischen Lösungstemperatur sind von TIMMERMANS auch bei anderen Flüssigkeitspaaren beobachtet worden. Auch solche mit einer unteren kritischen Lösungstemperatur verhalten sich ähnlich, nur daß hier ein in nur einem der beiden Bestandteile löslicher Stoff erniedrigend einwirkt. Die folgenden für Wasser und Triäthylamin gefundenen Zahlen erläutern dies Verhalten.

Tabelle XXV.

Änderung der kritischen Lösungstemperatur von Wasser und Triäthylamin durch Zusätze.

Zugesetzter Stoff	n	Θ'	Δ
	—	19,1	—
Naphthalin	0,0889	16,2	−32,6
	0,1848	13,1	−32,4
Japankampfer	0,0592	17,7	−23,6
Kaliumkarbonat	0,0611	13,8	−86,7
Mannit	0,0735	18,0	−13,6

Ein dritter besonders interessanter Fall ist nun der, daß die beiden Flüssigkeiten allein miteinander vollkommen mischbar sind, daß jedoch, wenigstens in einem gewissen Temperaturgebiet, Verhältnisse vorliegen, durch welche sie der Entmischung nahe kommen. Es ist dies der auf S. 72 näher besprochene Fall, in dem J. TIMMERMANS eine negative Löslichkeitskurve annimmt und zwar von nur geringem Umfange. Setzt man ein Salz hinzu, so nimmt die Löslichkeit ab und die Kurve kann positiv werden, d. h. es tritt eine Trennung in

zwei Schichten ein. Dies ist genauer verfolgt worden bei dem Flüssigkeitspaare: Propylalkohol und Wasser. Ein geringer Zusatz eines Salzes verursacht hier eine Entmischung. Die Löslichkeitskurve, die sich dann ergibt, stellt einen kleinen Ring dar, es ist also hier eine obere und eine untere kritische Lösungstemperatur vorhanden, die indes nicht weit voneinander entfernt liegen und bei einer passend gewählten Konzentration des Salzes zusammenfallen müßten.

Bei Zusatz von Chlorkalium findet man folgende Zahlen:

Tabelle XXVI.

Entmischung einer Lösung von 39,1% Propylalkohol in Wasser.

Konzentration des KCl (Mol in 1 kg)	Untere Temperatur der Entmischung Grad	Obere Temperatur der Entmischung Grad
0,8858	vollkommen mischbar	
0,9069	37	59
0,9711	17,6	76,6
1,0181	8,4	85

Endlich kann man auch hier wieder die verschiedenen Salze in bezug auf die Stärke ihrer aussalzenden Wirkung vergleichen, und zwar am einfachsten, indem man die Konzentration des Salzes bestimmt, bei welcher eben eine Entmischung eintritt. In der folgenden Tabelle sind die Resultate von J. TIMMERMANS für eine 39,5 prozentige Propylalkohollösung in Wasser angegeben. In der ersten Spalte steht der Name des zugesetzten Salzes, in der zweiten die höchste angewendete Konzentration des Salzes C_1, bei welcher das Gemisch noch homogen bleibt, in der dritten die höchste untersuchte Konzentration C_2, bei welcher eine die beginnende Entmischung anzeigende Trübung auftritt.

Die Zahlen bedeuten Grammäquivalente in 1 kg Lösung. Die Salze sind nach aufsteigenden Konzentrationen geordnet. Je höher also ein Salz in dieser Reihe steht, um so kleinere Mengen desselben genügen zur Aussalzung oder um so stärker ist seine aussalzende Wirkung.

Tabelle XXVII.

Entmischende Wirkung verschiedener Salze auf eine 39,5 prozentige Lösung von Propylalkohol in Wasser.

	C_1	C_2
$\frac{1}{2}\,Na_2SO_4$	0,332	0,342
$\frac{1}{2}\,K_2CO_3$	0,322	0,362
$\frac{1}{2}\,MgSO_4$	—	0,424
KCl	0,886	0,901
$NaCl$	—	0,935
$\frac{1}{2}\,BaCl_2$	1,124	1,167
KNO_3	1,471	1,480
NH_4Cl	1,395	1,537
KBr	1,502	1,556
$\frac{1}{2}\,CaCl_2$	1,510	1,609
$LiCl$	2,325	2,474
$AgNO_3$	4,117	4,143

Man sieht aus den Zahlen, daß die Konzentrationen bei den Kaliumsalzen für das Sulfat am kleinsten sind, dann folgt das Chlorid und endlich das Nitrat. Es ist die Reihenfolge wenigstens der Hauptsache nach die gleiche, wie wir sie früher bei der direkten Beobachtung der aussalzenden Wirkung kennen gelernt haben (vergleiche die Tabelle XXIII auf S. 153). Daraus geht hervor, daß die

Erscheinung im wesentlichen wieder auf die Löslichkeitserniedrigung durch Salze zurückzuführen ist.

Auffallend und nicht von diesem Gesichtspunkte aus erklärbar ist dabei die starke Wirksamkeit eines Nichtelektrolyten, des Rohrzuckers, und die geringe des Lithiumchlorids und Silbernitrats.

Für die Erhöhung der kritischen Verdampfungstemperatur hat VAN'T HOFF[1] die Formel

$$\frac{m\,\Delta}{M\,\Theta} = 0{,}03$$

abgeleitet, worin m das Molekulargewicht des gelösten Stoffes, M das Molekulargewicht des im kritischen Zustand befindlichen Stoffes, Θ die absolute kritische Temperatur und Δ die durch einen Zusatz von $1\,^0/_0$ eines nicht flüchtigen Stoffes hervorgebrachte Erhöhung derselben bedeutet.

Man kann durch diese Formel ähnlich wie etwa bei der Siedepunktserhöhung die Erhöhung der kritischen Verdampfungstemperatur irgend eines Lösungsmittels vorausberechnen.

J. TIMMERMANS fand nun, daß auch bei der kritischen Lösungstemperatur eine analoge Formel wenigstens näherungsweise Geltung besitzt. Voraussetzung dafür ist aber, wie dort die Nichtflüchtigkeit des gelösten Stoffes, so hier die Bedingung, daß er nur in dem einen der beiden Bestandteile des kritischen Gemenges löslich ist. Unter M ist dann das Molekulargewicht des „aktiven Lösungsmittels", d. h. des Bestandteils, in dem der gelöste Stoff löslich ist, zu verstehen, und auch die Konzentration ist nicht auf die Gesamtmenge der Lösung, sondern auf dieses eine Lösungsmittel zu beziehen. Wenn die Übereinstimmung keine sehr gute ist, so liegt dies vermutlich daran, daß die Bedingung, daß der gelöste Stoff nur in dem einen Lösungsmittel löslich sein soll, nie genau erfüllt sein wird, und gerade in der Nähe des kritischen Lösungspunktes, wo das eine Lösungsmittel viel von dem anderen aufnimmt, nicht mehr zutrifft. Übrigens hat ja auch die Formel für den kritischen Verdampfungspunkt wohl nur annähernde Geltung.

b) Praktische Anwendungen der Veränderung der kritischen Lösungstemperatur durch Zusätze.

Die außerordentliche Empfindlichkeit der kritischen Lösungstemperatur gegen kleine Verunreinigungen legt den Gedanken nahe, diese Größe analytisch zur Untersuchung, namentlich organischer Substanzen, zu verwerten. Eine ähnliche Verwendung der kritischen Verdampfungstemperatur ist von KNIETSCH[2]) und R. PICTET und ALTSCHUL[3]) vorgeschlagen worden. Es ist das Verdienst von L. CRISMER[4]), diese Methode für die kritische Lösungstemperatur ausgearbeitet und in die Praxis eingeführt zu haben.

Es gibt kaum eine andere physikalische Methode, die in der Ausführung und den erforderlichen Hilfsmitteln einfacher wäre. Aus der Form der Kurven für die gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten (vgl. die Figuren auf S. 68—72) sieht man nämlich, daß innerhalb eines recht großen Konzentrationsintervalls die kritische Lösungstemperatur praktisch von der Konzentration unabhängig ist. In Übereinstimmung damit fand CRISMER, daß es bei der Untersuchung der Butter keinen merklichen Unterschied macht, ob das gleiche oder ein mehr als doppelt

[1]) Chemisch Weekblaad Nr. 8, 21. Nov. 1903, Amsterdam.

[2]) Lieb. Ann. **259**, 116 (1890).

[3]) C. R. **120**, 43 (1895).

[4]) Bull. de l'Acad. roy. de Belg. **30**, 97 (1895); Bull. de l'Assoc. Belg. des Chim. Bruxelles 1895, 1896 und 1897; Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucrerie et de Destillerie, Paris 1896; Bull. de la Soc. chim. de Belg., **18**, Januar 1904; Publ. du Congrès de Chim. et Pharm. de Liège 1905.

ßes Volumen Alkohol zur Anwendung kam. Es ist also eine Bestimmung der nzentration durch Wägung oder Messung in den meisten Fällen entbehrlich, rausgesetzt, daß die Konzentration nur ungefähr der kritischen entspricht. Hat n sich nur einmal von dem annähernden Werte der letzteren überzeugt, so nügt in der Regel ein Abschätzen der Menge nach dem Augenmaße. Ferner t man auch im Auftreten der kritischen Trübung (vgl. S. 76 u. f.) ein sicheres nzeichen dafür, daß man sich in der kritischen Gegend befindet.

Was die praktische Ausführung der Methode anbetrifft, so ist darüber das rforderliche im Kapitel über die Bestimmung der gegenseitigen Löslichkeit von lüssigkeiten auf S. 30 angegeben. Besonders einfach wird die Methode, wenn s möglich ist, im offenen Gefäß zu arbeiten. Man kann dann den Versuch im Reagenzglas mit Thermometer innerhalb weniger Minuten ausführen.

Von den Anwendungen im einzelnen ist von L. CRISMER die Untersuchung der Butter besonders eingehend studiert worden. Anfangs verwendete er Alkohol von der Dichte 0,8195 (was einem Prozentgehalte von etwa 91 entspricht); die kritische Temperatur für Butter liegt dann etwa bei 100°, man muß also im zugeschmolzenen Rohre arbeiten. Bei Alkohol vom spezifischen Gewichte 0,7967 (etwa 99,1%) dagegen liegen die kritischen Lösungstemperaturen so tief, daß sie sich leicht im offenen Reagenzglase bestimmen lassen. Die Temperaturen liegen bei der Butter, von welcher eine sehr große Anzahl Proben verschiedenster Herkunft geprüft wurde, im Mittel bei 54°; der höchste beobachtete Wert ist 62°, während Margarine 78° zeigt. Ebenfalls große Unterschiede zeigen sich bei anderen Fett- und Buttersorten. Die Methode erweist sich also als ausgezeichnetes Hilfsmittel zum Nachweis einer Verfälschung.

Eine andere Anwendung der Lösungstemperatur ist die ebenfalls von CRISMER angegebene Methode zur Gehaltsbestimmung des Dynamits an Nitroglyzerin.

Endlich bietet die Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur ein ebenso einfaches als empfindliches Mittel zum Nachweis und zur Bestimmung geringer Wassermengen. Sind die beiden Stoffe, deren kritische Lösungstemperatur bestimmt wird, Alkohol und ein Kohlenwasserstoff, Fett oder etwas Ähnliches, so hat man im Wasser einen Zusatz, der nur in dem einen der beiden merklich löslich ist, also den oben besprochenen Fall, in welchem eine sehr bedeutende Erhöhung auftritt. Von CRISMER ist eine Zusammenstellung dieses Einflusses bei verschiedenen Stoffen gegeben worden. Es läßt sich nämlich die kritische Lösungstemperatur aus dem Wassergehalte leicht berechnen und umgekehrt, da die Erhöhung der Konzentration des Zusatzes proportional ist. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben, in welcher y die kritische Lösungstemperatur, x den Gehalt des Alkohols an Wasser in $^1/_{10}$ Gewichtsprozent bedeutet.

Terpentin	$y = 0{,}650\,x - 44^0$
Kokosbutter . . .	$y = 0{,}594\,x + 18^0$
Butter	$y = 0{,}580\,x + 48{,}2^0$
Kakaobutter . . .	$y = 0{,}539\,x + 78^0$
Paraffin (flüssig) . .	$y = 0{,}533\,x + 92^0$
Ozokerit	$y = 0{,}46\,x + 133{,}5^0$

Besonders eingehend ist dann der Einfluß des Wassergehaltes des Äthyl- und Methylalkohols auf die kritische Lösungstemperatur mit Petroleum geprüft worden[1]. Daß das Petroleum keine einheitliche Substanz ist, bringt allerdings den Nachteil mit sich, daß man für jede zu verwendende Petroleumsorte erst durch einen besonderen Versuch mit ganz trockenem Alkohol die kritische Lösungstemperatur ermitteln muß. Das Trocknen kann bei Äthyl- und Propyl-

[1] Bull. de la Soc. chim. de Belg. 18, Januar 1904.

alkohol leicht durch längeres Stehenlassen über gebranntem Kalk, eventuell durch Destillation über demselben geschehen.

Beim Methylalkohol ist durch Kalk eine vollständige Entwässerung nicht zu erzielen; man verwendet hier Natriummetall.

Man setzt das Trocknen bzw. die Destillation so lange fort, bis die kritische Lösungstemperatur konstant geworden ist, was in der Kälte Monate beansprucht, und kann dann diesen Wert als dem wasserfreien Alkohole entsprechend ansehen. CRISMER hat eine Tabelle für die Veränderung der kritischen Temperatur durch Wasserzusatz gegeben; sie ist dem letzteren sehr nahe proportional und für verschiedene Petroleumsorten gleich, unabhängig von dem absoluten Werte der kritischen Temperatur.

An Empfindlichkeit ist diese Methode den sonst zum Nachweis geringer Wassermengen im Alkohole angewendeten Methoden, wie dem Auftreten einer Färbung mit entwässertem Kupfersulfat oder einer Trübung mit Schwefelkohlenstoff weit überlegen. Blieb der Alkohol 25 Minuten offen stehen, so stieg die kritische Temperatur um 4°, nach $1^1/_2$ Stunden um 12,4°.

Es ist zweifellos, daß diese Methode noch einer weiteren Anwendung fähig ist, und daß sie speziell für organische Laboratorien ein sehr geeignetes Mittel zur Prüfung auf Reinheit abgibt, das dem Schmelzpunkte oder Siedepunkte an Empfindlichkeit weit überlegen ist. Besonders zur Untersuchung der Reinheit bzw. Gleichartigkeit verschiedener Fraktionen ist sie sehr gut verwendbar, worauf F. A. HOLLEMAN[1]) und J. TIMMERMANS[2]) hingewiesen haben.

---

[1]) Bull. soc. chim. de Belg. 1905.
[2]) l. c.

Kapitel X.

Löslichkeitsänderungen infolge von chemischen Vorgängen.

3ei den im vorausgehenden behandelten Erscheinungen waren die eine
ıderung der Löslichkeit hervorrufenden Zusätze von der Art, daß eine
ische Reaktion zwischen dem gelösten Stoffe und dem Zusatze nicht eintritt
wenigstens nicht sicher nachweisbar ist.

Wir wollen nun zu der Besprechung der Fälle übergehen, in denen sich die
ıderung der Löslichkeit auf den Eintritt einer chemischen Reaktion zwischen
gelösten Stoffe und dem Zusatze zurückführen läßt.

Daß in diesen Fällen eine Veränderung der Löslichkeit eintritt, ist ohne
res klar; denn für die in die Verbindung eingehende und dadurch für das
ıgsgleichgewicht nicht mehr in Frage kommende Menge des gelösten Stoffes
sich eine äquivalente Menge auflösen müssen, und, da wir die Löslichkeit
ı die im ganzen in der Lösung vorhandene Menge messen, werden wir eine
ıung finden. So bewirkt ein Zusatz einer kleinen Menge von Cyankalium zu
gesättigten Lösung von Chlorsilber, daß eine der Hälfte des Cyankaliums
alente Menge desselben in das komplexe Kaliumsilbercyanid $Ag(CN)_2K$ über-
Die Menge des vorhandenen Chlorsilbers wird dadurch vermindert und somit
ːr werden, als der Sättigung entspricht. Wenn das Gleichgewicht bestehen
en soll, so ist dazu notwendig, daß eine der in die Verbindung übergegangenen
ıe Menge des Silbersalzes in Lösung geht. Als Löslichkeit aber rechnen wir
m ganzen in der Lösung sich vorfindende Menge des Salzes, die sich zu-
ıensetzt erstens aus dem Chlorsilber, welches als solches in der gleichen
entration wie ohne den Zusatz vorhanden ist, und zweitens aus der in das
›lexe Salz übergegangenen Menge. Ist die Reaktion praktisch als vollständig
ɜehen, so ist die Vermehrung der Löslichkeit (wenn wir von den sekundären
en Änderungen durch die Aussalzung usw. absehen) aus der chemischen
tionsgleichung und der Quantität des Zusatzes leicht zu berechnen. Bei
unvollständigen Reaktion ist sie geringer und nur bestimmbar, wenn die
ʰhgewichtskonstante des Vorganges bekannt ist.

Solche Vorgänge können unter Umständen auch eine Verminderung der Lös-
eit hervorrufen, nämlich dann, wenn die Lösung den gelösten Stoff in zwei
ʰhiedenen Molekelarten, z. B. als Ion und als nichtdissoziiert oder als ein-
ːs und als komplexes Salz enthält und man einen Zusatz macht, welcher die
derselben in ihrer Menge vermindert. Hierher gehört der sogleich näher zu
rechende Fall der Löslichkeitsverminderung eines Salzes durch den Zusatz
ʾ anderen Salzes, das ein Ion mit dem ersten gemeinsam hat.

In allen diesen Fällen ist die Löslichkeitsänderung eigentlich nur eine schein-
; denn die Konzentration der Lösung an dem Stoffe, der mit der festen Phase
ʾleichgewichte steht, das ist bei den Salzen, die hier hauptsächlich in Frage
men, der nichtdissoziierte Anteil, bleibt hier ungeändert. Kennt man die
chgewichtskonstante des Vorganges, so läßt sich aus derselben berechnen,

wieviel von dem Salze in nichtdissoziierter Form, wieviel als Ion bzw. als komplexes Salz vorliegt. Es handelt sich hier also eigentlich mehr um Fragen des chemischen Gleichgewichtes.

Offenbar ist die Anzahl der hier möglichen und auch der bekannten Fälle eine außerordentlich große. Es kann daher eine auch nur einigermaßen erschöpfende Darstellung dieser Fälle nicht beabsichtigt werden, es sollen vielmehr nur einige typische und praktisch wichtige Beispiele genauer besprochen werden, woraus sich dann die Behandlung anderer leicht ergibt.

1. Löslichkeitsänderung bei Nichtelektrolyten durch Entstehung einer chemischen Verbindung.

Pikrinsäure bildet mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen Verbindungen, die auch in Lösungen zu existieren vermögen. Daher ist zu erwarten, daß der Zusatz von Pikrinsäure die Löslichkeit des betreffenden Kohlenwasserstoffes in irgend einem Lösungsmittel erhöht. Von BEHREND[1]) ist diese Erscheinung für die Lösungen von Anthrazen in Alkohol nachgewiesen worden.

Wenn nun aber nicht die eine Komponente, sondern die Verbindung den Bodenkörper bildet, so muß umgekehrt ein Zusatz einer der beiden Komponenten eine Erniedrigung der Löslichkeit bewirken. Denn das Massenwirkungsgesetz verlangt, daß ein Zusatz des einen der Dissoziationsprodukte die Dissoziation zurückdrängt, wie bei Besprechung des wichtigeren Falles der Löslichkeitsbeeinflussung eines Salzes durch ein anderes gleichioniges näher dargelegt werden wird. Die Versuche von BEHREND[1]) mit den Pikraten des Phenantrens und Anthrazens haben alle Konsequenzen des Massenwirkungsgesetzes auch nach der quantitativen Seite bestätigt.

Ähnliche Versuche und Berechnungen sind von B. KURILOFF[2]) für die Verbindung von β-Naphtol mit Pikrinsäure in einer Lösung in Benzol ausgeführt worden.

Ein anderes hierher gehöriges Problem, das von verschiedenen Forschern in Angriff genommen worden ist, ist die Erhöhung der Löslichkeit der freien Halogene durch Anwesenheit ihrer Salze.

Bekanntlich ist das Jod in Wasser nur schwer löslich, leicht dagegen in einer Lösung von Jodkalium in Wasser. Die naheliegende Vermutung, daß dies durch die Bildung einer Verbindung beider Stoffe verursacht wird, ist zuerst von LE BLANC und NOYES[3]) bewiesen worden. Es zeigte sich nämlich, daß der Zusatz von Jod zu einer Kaliumjodidlösung den Gefrierpunkt der letzteren beinahe gar nicht verändert, woraus auf eine sehr weitgehende Addition des Jodes an das Jodid zu schließen ist. Daß diese Addition aber doch keine vollständige ist, geht unter anderem aus der Tatsache hervor, daß sich das Jod auch aus den Kaliumjodid enthaltenden Lösungen durch Schwefelkohlenstoff, Chloroform usw. extrahieren läßt. Auf Grund dieses Verhaltens ist dann von A. A. JAKOWKIN[4]) festgestellt worden, daß hierbei die von JOHNSON[5]) auch im festen Zustande dargestellte Verbindung KJ_3 bzw. das Ion J_3' entsteht.

Ebenso löst sich das Brom in einer Lösung, welche Bromion enthält, wesentlich leichter als in Wasser, was auch auf die Bildung eines komplexen Ions Br_3' zurückzuführen ist[6]).

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **9**, 405 (1892); **10**, 265 (1892); **15**, 183 (1894).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **24**, 697 (1897); **25**, 419 (1898).
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **6**, 401 (1890).
[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. **13**, 539 (1894); **20**, 19 (1896); vgl. auch A. A. NOYES und J. SEIDENSTICKER, Zeitschr. f. phys. Chem. **27**, 366 (1898); OSAKA, ebenda **38**, 743 (1901).
[5]) Journ. chem. soc. 1877, 249.
[6]) M. WILDERMANN, Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 407 (1893); F. BOERICKE, Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 57 (1905).

Hierher gehören auch die analytisch wichtigen Erscheinungen der erhöhten ichkeit des Kohlenoxydes in einer Lösung von Kupferchlorür in :säure und von Stickstoffoxyd NO in Ferrosalzlösungen, ferner von noniak, Schwefeldioxyd und anderen Gasen in Lösungen von Salzen, denen sie zu komplexen Verbindungen zusammenzutreten vermögen.

. Löslichkeitsverminderung von Salzen durch gleichionige Salze.

Es ist aus der analytischen Chemie schon seit langem bekannt, daß man · häufig die Fällung eines Niederschlages nur dann vollständig machen kann, n man einen Überschuß des Fällungsmittels hinzusetzt; z. B. ist zur ständigen Ausfällung des Magnesiumhydroxydes durch Kalilauge ein Überschuß letzteren erforderlich usw.

Ferner sind, namentlich bei den Untersuchungen von ENGEL[1]), Beispiele in ler Anzahl aufgefunden worden, in denen die Löslichkeit eines Salzes durch . Zusatz eines anderen Salzes, das mit dem ersten entweder das Anion oder Kation gemeinsam hat, vermindert wird. Da das letztere bei einem Fällungs- :el auch der Fall ist, so liegt diesen beiden Beobachtungen offenbar dieselbe ache zugrunde.

Daß es sich in diesen Fällen nicht um vereinzelte zufällige Erscheinungen, lern um eine allgemeine Gesetzmäßigkeit handelt, die eine notwendige ısequenz der Ionentheorie und der Gleichgewichtslehre bildet, ist von NERNST[2]) klargelegt worden: für die genauere Kenntnis dieser Verhältnisse ı dann namentlich die sorgfältigen Experimentaluntersuchungen von A. A. NOYES[3]) großer Wichtigkeit gewesen.

Die Beweisführung setzt die Gültigkeit der Gasgesetze für Lösungen voraus. gilt daher nur für verdünnte Lösungen, also für schwerlösliche Salze, indes es wahrscheinlich, daß wenigstens die qualitative Seite des Satzes auch bis zu nlich hohen Konzentrationen richtig bleibt.

Das in Lösung befindliche Salz besteht aus zwei Teilen: dem nichtdissorten Anteile und den Ionen, welch letztere in den meisten Fällen gegenüber n ersteren überwiegen. In einer gesättigten Lösung muß man annehmen, daß nichtdissoziierte Teil mit dem festen Salze im Gleichgewichte steht und daher dessen Konzentration bei gegebener Temperatur einen bestimmten rt hat.

Nach dem Massenwirkungsgesetze besteht, wenn c_A die Konzentration des ons, c_K diejenige des Kations und c_n diejenige des nichtdissoziierten Salzes leutet, für einen binären Elektrolyten die Beziehung

$$\frac{c_A \cdot c_K}{c_n} = \text{konst.}$$

nun in einer gesättigten Lösung die Konzentration des nichtdissoziierten Anes, der ja mit dem festen Salze im Gleichgewicht steht, einen konstanten rt haben muß, so folgt, daß auch der Ausdruck

$$c_A \cdot c_K = A$$

der Konzentration unabhängig sein muß. Dieses Produkt A, das bei allen sen Fragen eine wichtige Rolle spielt, bezeichnet man als das Löslichkeits-)dukt.

[1]) Ann. chim. phys. (6) **13**, 370 (1888); (6) **17**, 338 (1889); C. R. **104**, 453, 506, 911 (7); **106**, 1398 (1888); **112**, 1130 (1891). — Andere hierher gehörige, aber theoretisch schwerverwertbare Daten findet man in den Arbeiten von CH. BLAREZ, C. R. **112**, 434, 808 (1891).

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 372 (1889).

[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **6**, 241 (1890); **9**, 603 (1892); **16**, 125 (1895).

Durch Hinzufügen eines gleichionigen Salzes wird nun die Konzentration des den beiden Salzen gemeinsamen Ions erhöht; da aber das Produkt beider Ionen konstant bleiben soll, so muß die Konzentration des zweiten Iones abnehmen. Dieses geht in nichtdissoziiertes Salz über; da jedoch die Konzentration des letzteren sich nicht ändern kann, so muß es sich im festen Zustande aus der Lösung ausscheiden. Wir kommen so zu dem wichtigen, von NERNST allgemein ausgesprochenen und bewiesenen Satze: Fügt man zu der Lösung eines Salzes ein anderes Salz, das mit dem ersten ein Ion gemeinsam hat, so wird dadurch die Löslichkeit vermindert.

Die vollständige Symmetrie der Formel in bezug auf die Konzentration des Anions und des Kations zeigt, daß zwei Salze, von denen das eine das Anion, das andere das Kation mit dem aufzulösenden Salze gemeinsam hat, in äquivalenter Menge die Löslichkeit um den gleichen Betrag herabsetzen.

Die obigen Überlegungen waren zunächst für einen binären Elektrolyten durchgeführt worden. Doch sieht man leicht, daß auch in anderen Fällen der Zusatz eines gleichionigen Salzes vermindernd auf die Löslichkeit einwirkt, wenn auch die obige quantitative Beziehung dann nicht mehr zutrifft.

Der Satz ist in einer außerordentlich großen Anzahl von Fällen geprüft und immer bestätigt gefunden worden. Die in einigen Fällen beobachteten Ausnahmen haben sich als scheinbare erwiesen und sind durch sekundäre Vorgänge vollkommen erklärt worden, wovon unten die Rede sein wird.

Als Beleg für den NERNSTschen Satz mögen im folgenden verschiedene Tatsachen aufgeführt werden: Die alte analytische Erfahrung, daß bei Fällungen ein Überschuß des Fällungsmittels mit Vorteil angewendet wird, ist schon oben erwähnt worden. Ebenso ist es häufig notwendig oder zweckmäßig, den Niederschlag mit Wasser auszuwaschen, dem man etwas von dem Fällungsmittel zugesetzt hat. Ein bekanntes Beispiel dafür ist das Bleisulfat, dessen Bestimmung nur dann genau wird, wenn man es nach der Fällung nicht mit reinem Wasser, sondern mit verdünnter Schwefelsäure auswäscht. Das Bleisulfat ist zwar hinreichend schwer löslich, um zur analytischen Bestimmung des Bleies verwertet werden zu können, aber beim wiederholten Auswaschen mit Wasser würde doch ein nennenswerter Verlust stattfinden. Zusatz von Schwefelsäure zum Wasser, die ja mit dem Salze das Anion gemeinsam hat, setzt nach dem NERNSTschen Satze die Löslichkeit so weit herab, daß dieser Verlust unmerklich klein wird.

Andere zunächst sehr überraschende Erscheinungen, die nach den alten Anschauungen ganz unerklärlich schienen, sich aber als eine notwendige Konsequenz des angeführten Satzes ergeben, sind bei der Methode zur Titration des Silbers mit Kochsalzlösung nach GAY-LUSSAC von diesem gelegentlich bemerkt, dann aber namentlich von G. J. MULDER eingehend untersucht worden. Bei der Ausführung dieser Methode verfährt man bekanntlich in folgender Weise: Man setzt zu der Silberlösung eine Menge von Chlornatriumlösung, die zur vollständigen Fällung des Silbers nicht ausreichend ist, läßt dann den Niederschlag durch Erwärmen und Umschütteln sich zusammenballen, so daß die Flüssigkeit klar wird und man sehen kann, ob ein weiterer Zusatz einen Niederschlag erzeugt, setzt wieder Chlornatriumlösung zu und fährt damit so lange fort, als ein Tropfen des Chlorides in der geklärten Flüssigkeit eben noch einen Niederschlag erzeugt. Wenn die Fällung nahezu vollständig geworden ist, so daß ein Tropfen einer Chloridlösung nur mehr eine leichte Wolke entstehen läßt, so zeigt sich, daß in der gleichen Lösung auch durch Zusatz einer verdünnten Silberlösung eine Wolke hervorgerufen wird. MULDER nannte dies den wechselseitigen Niederschlag und bestimmte den Punkt der Neutralität so, daß hier beide Lösungen gleich starke Niederschläge geben.

Die Erklärung dieses Verhaltens auf Grund des NERNSTschen Satzes ist sehr [illegible] Lösung von Chlorsilber hergestellt. [illegible] als auch von Silbernitrat, die ja beide

mit dem gelösten Salze gleichionig sind, die Löslichkeit des letzteren herabsetzen und also eine Fällung bewirken. Es ist demnach, wie MULDER richtig erkannte, diese wechselseitige Fällung ein Zeichen des neutralen Punktes, dessen genaue Erreichung durch einen gleichstarken Niederschlag bei den beiden Zusätzen angezeigt wird. Dagegen sind die von ihm zur Erklärung der Erscheinung aufgestellten Annahmen gänzlich unzureichend. Die richtige Erklärung der Erscheinung auf Grund des NERNSTschen Satzes und eine sorgfältige experimentelle Untersuchung verdanken wir G. HOITSEMA[1]. Brom- und Jodsilber geben die Erscheinung nicht, da sie zu unlöslich sind, als daß der Niederschlag sichtbar werden könnte.

Von der Harnsäure wurde früher geglaubt, daß sie in verdünnten Säuren leichter löslich sei als in Wasser. Dies wäre nur möglich, wenn sie als schwache Base fungieren könnte. HIS und PAUL[4]) haben diese Erscheinungen eingehend untersucht und gezeigt, daß die erwähnte Angabe unrichtig und die Harnsäure dem Satze von NERNST entsprechend in den sauren Lösungen schwerer löslich ist als in reinem Wasser und daß der Betrag der beobachteten Erhöhung mit dem berechneten übereinstimmt.

Der Löslichkeitserniedrigung begegnen wir ferner bei verschiedenen technischen Prozessen. Die Herstellung der Ätzalkalien nach dem alten Kaustizierungsverfahren geschieht bekanntlich in der Weise, daß man die Lösungen ihrer Karbonate mit Ätzkalk im Überschusse versetzt stehen läßt, wodurch eine Umwandlung in Calciumkarbonat und Ätzalkali eintritt. Die das letztere enthaltende Lösung wird vom Kalk abgelassen und eingedampft. Da nun die Löslichkeit des Calciumhydroxydes nicht ganz unbedeutend ist, so könnte man erwarten, daß die so erhaltene Lauge merkliche Mengen von Kalk gelöst enthält. Das ist jedoch nicht der Fall. Die konzentrierte Lauge ist ja ein mit dem Ätzkalk gleichioniges Salz und setzt daher die Löslichkeit des letzteren so weit herab, daß nur mehr unmerkliche Mengen von Kalk in der Lösung bleiben.

Wenn Carnallit $MgCl_3K \cdot 6\,H_2O$ mit Wasser behandelt wird, so scheidet er, da er sich in seinem Umwandlungsintervalle befindet[2]), Chlorkalium aus, während das Magnesiumchlorid gelöst bleibt. Auf diesem Verhalten beruht bei der Staßfurter Industrie die Darstellung der Kalisalze aus dem Carnallit, welcher das wichtigste Ausgangsmaterial für dieselben bildet. Doch würde dies Verfahren wegen der ziemlich großen Löslichkeit des Chlorkaliums sehr erhebliche Verluste an diesem Salze mit sich führen, wenn nicht dessen Löslichkeit durch das in hoher Konzentration anwesende Magnesiumchlorid sehr stark herabgesetzt würde. Noch vorteilhafter ist es, wie es auch in der Technik geschieht, die Auslaugung von vornherein statt mit Wasser mit einer 10—20 prozentigen Magnesiumchloridlösung vorzunehmen. Wie groß der Unterschied sein kann, zeigen die folgenden Zahlen, welche einer aus dem Laboratorium von VAN'T HOFF hervorgegangenen Untersuchung von R. LÖWENHERZ[3]) entnommen sind. Bei 25° lösen sich

36,4 Gewichtsteile KCl in 100 g reinem Wasser,

0,8 Gewichtsteile KCl in 100 g mit Magnesiumchlorid gesättigten Wassers.

Endlich sei hier noch ein Beispiel aus der photographischen Praxis angeführt, nämlich die verzögernde Wirkung des Bromkaliums bei der Entwicklung von Bromsilberplatten. Da der Entwickler auf das in Lösung befindliche Bromsilber wirkt, so muß das Bromkalium, indem es die Menge desselben herabsetzt, auch verzögernd auf den Entwicklungsvorgang wirken[5]).

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **20**, 272 (1896).

[2]) Näheres hierüber findet man in einem demnächst erscheinenden Bande dieses Werkes: W. MEYERHOFFER, Die Staßfurter Salze.

[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **13**, 481 (1894).

[4]) HOPPE-SEYLERS Zeitschr. f. physiol. Chem. **31**, 64 (1900); ref. Zeitschr. f. phys. Chem. **36**, 373 (1901).

[5]) ABEGG, Eders Jahrbuch 1904, S. 65.

Will man den Betrag, um welchen die Löslichkeit durch den Zusatz vermindert wird, berechnen, so ist dies für binäre Elektrolyten ohne Schwierigkeit möglich, wenn man die vereinfachenden Annahmen macht, daß die in Frage kommenden Stoffe vollständig dissoziiert sind und daß auf sie das Massenwirkungsgesetz anwendbar ist. Die erstere Annahme kann man bei sehr verdünnten Lösungen, also bei sehr schwer löslichen Substanzen, unbedenklich machen, die zweite ist aber bei Neutralsalzen nur angenähert richtig.

Unter diesen Voraussetzungen erhalten wir, wie oben, für das Löslichkeitsprodukt die Gleichung (2)

$$c_A \cdot c_K = A \quad .$$

Die Löslichkeit des Salzes in reinem Wasser ist

$$\eta = \sqrt{A} \quad ,$$

da in diesem Falle

$$\eta = c_A = c_K = \sqrt{A} \quad .$$

Setzen wir nun ein Salz hinzu, das mit dem ersten z. B. das Anion gemeinsam hat und zwar in der Konzentration x, so muß die Gleichung wieder erfüllt sein. Wir nennen η' die verminderte Löslichkeit; dann ist

$$c_A = \eta' + x \quad ,$$

$$c_K = \eta' \quad ,$$

$$\eta'(\eta' + x) = A \tag{3}$$

oder

$$\eta' = \frac{-x + \sqrt{4\eta^2 + x^2}}{2} \quad . \tag{4}$$

Noch einfacher wird die Berechnung, wenn das Salz so schwer löslich ist, daß die von ihm gelöste Menge gegenüber derjenigen des Zusatzes verschwindend klein ist. Dann können wir in der Gleichung (3) η' gegen x vernachlässigen und finden so:

$$\eta' = \frac{A}{x} = \frac{\eta^2}{x} \quad . \tag{5}$$

Es sei für den Fall des Chlorsilbers die Berechnung unter der zuletzt gemachten, hier zutreffenden Voraussetzung durchgeführt. Seine Löslichkeit, ausgedrückt in Mol im Liter, ist bei 18^0 $1{,}06 \cdot 10^{-5}$, daher ist

$$A = 1{,}12 \cdot 10^{-10} \quad .$$

Fügen wir ein Chlorid hinzu und zwar etwa in der Konzentration $\frac{1}{1000}$, so wird

$$x = c_A = \tfrac{1}{1000} \quad ,$$

$$c_K = \eta' = \frac{A}{x} = 1{,}12 \cdot 10^{-7} \quad .$$

Diese Rechnung gibt uns, wenn sie auch nur angenähert ist, eine Vorstellung davon, wie enorm diese Löslichkeitserniedrigung speziell bei den schwerlöslichen Salzen ist. Ein Zusatz in der Konzentration von $\frac{1}{1000}$ normal genügt bereits, um die Löslichkeit auf etwa den hundertsten Teil herabzusetzen; ebenso sehen wir, daß wenn die Konzentration des Zusatzes $\frac{1}{100}$ normal ist, die Löslichkeit auf den tausendsten Teil sinkt usf.

Läßt man die Annahme fallen, daß das Salz vollkommen dissoziiert ist, so muß man den Dissoziationsgrad der beiden Salze und seine Veränderung durch den Zusatz mit in Rechnung ziehen. Auch für diesen Fall sind die Formeln von

NERNST entwickelt worden, doch hat sich bei den Versuchen von A. A. NOYES keine befriedigende Übereinstimmung ergeben, sondern es zeigte sich, daß die nach der Formel berechneten Werte für die Löslichkeit immer kleiner waren als die beobachteten.

NOYES[1]) hat die Ursache dieser Diskrepanz anfänglich darin gesucht, daß er die aus der elektrolytischen Leitfähigkeit berechneten Werte des Dissoziationsgrades für unrichtig ansah; er glaubte aus diesen Löslichkeitsänderungen die richtigen Werte für den Dissoziationsgrad berechnen zu können, wobei das Massenwirkungsgesetz als genau richtig angesehen wurde. Diese Voraussetzungen sind von ARRHENIUS[2]) als unzutreffend erwiesen worden und auch die später von GOODWIN[3]) und NOYES und C. G. ABBOT[4]) angenommene Einschränkung dieses Gesetzes für die gleiche Konzentration des nichtdissoziierten Anteiles ist erheblichen Bedenken unterworfen. Wahrscheinlich spielt bei dem Vorgange auch die aussalzende Wirkung eine Rolle, welche das zugesetzte Salz auf den nichtdissoziierten Anteil des gelösten Salzes ausübt. Das Problem, die Änderung der Löslichkeit durch Zusätze allgemein und exakt zu berechnen, hängt mit der in den letzten Jahren vielfach diskutierten Frage nach der Ursache des abnormen Verhaltens der Elektrolyte, speziell der Unanwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes für dieselben aufs engste zusammen, und muß wie diese, trotz vieler Versuche der Frage von der theoretischen Seite beizukommen, als ungelöst bezeichnet werden, was hauptsächlich auf die ungenügende Genauigkeit der vorliegenden Versuchsdaten zurückzuführen ist[5]).

Doch sei gegenüber der in der letzten Zeit vielfach hervorgetretenen Neigung, die Bedeutung dieser Anomalien stark zu überschätzen, hervorgehoben, daß es sich um Abweichungen sekundärer Natur handelt und daß in den meisten Fällen die Berechnung nach den Formeln von NERNST eine genügende Annäherung gibt.

3. Löslichkeitsvermehrung von Salzen durch Zusätze, welche mit ihnen kein Ion gemeinsam haben.

Haben wir eine gesättigte Lösung eines Salzes, dessen Anion bzw. Kation A_1 bzw. K_1 sei und setzen derselben ein anderes Salz mit den Ionen A_2 und K_2 hinzu, die beide von A_1 und K_1 verschieden sind, so hat dies auf die Löslichkeit den umgekehrten Effekt wie im vorausgehenden Falle.

Denn es wird eine teilweise Umsetzung stattfinden, und die Lösung wird neben den Ionen die nichtdissoziierten Teile der vier Salze A_1K_1, A_1K_2, A_2K_1, A_2K_2 enthalten. Das erste war schon in der ursprünglichen Lösung vorhanden; die Konzentration des nichtdissoziierten Anteiles ist die gleiche wie vor dem Zusatze, wenn die Lösung gesättigt bleibt. Dasselbe gilt für das Löslichkeitsprodukt der Ionen A_1 und K_1, die ja mit dem nichtdissoziierten Salze im Gleichgewichte stehen. Dagegen sind die Salze A_1K_2 und A_2K_1 neu gebildet, und dies kann nur geschehen, indem sich etwas von dem Bodenkörper auflöst. Wir kommen so zu dem von NOYES[6]) aufgestellten und experimentell bewiesenen Satze: Der Zusatz eines Salzes zu der gesättigten Lösung eines anderen bewirkt, wenn beide kein Ion gemeinsam haben, eine Erhöhung der Löslichkeit.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **9**, 603 (1892).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 391 (1893).
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **13**, 613 (1894).
[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. **16**, 125 (1895).
[5]) Vgl. darüber ferner: ARRHENIUS, Zeitschr. f. phys. Chem. **31**, 197 (1899); JAHN, ebenda **33**, 545 (1900); **35**, 1 (1900); ARRHENIUS, ebenda **36**, 28 (1901); **37**, 315 (1901); NERNST, ebenda **36**, 596 (1901); **38**, 487 (1901); JAHN, ebenda **41**, 257 (1902); ROTHMUND und DRUCKER, ebenda **46**, 827 (1903); DRUCKER, Die Anomalie der starken Elektrolyte, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Band X, Stuttgart 1905.
[6]) Zeitschr. f. phys. Chem. **6**, 262 (1890).

Versetzen wir also eine gesättigte Lösung von Chlorsilber mit Kaliumnitrat, so wird dadurch die Löslichkeit erhöht werden. Denn es wird sich etwas Silbernitrat und Kaliumchlorid durch doppelte Umsetzung bilden. Diese Salze sind allerdings zum größten Teile in ihre Ionen gespalten, und da diese identisch sind mit den Ionen des Chlorsilbers und Kaliumnitrates, so kommt dieser Teil nicht in Betracht. Ein gewisser, wenn auch kleiner Bruchteil der beiden Salze wird aber im nichtdissoziierten Zustande vorhanden sein; die dazu erforderliche Substanzmenge wird von dem festen Salze geliefert, von dem ein Teil in Lösung geht.

Noyes hat diese Forderung der Theorie durch verschiedene Versuche bestätigt, von denen die mit Thallochlorid als unlöslichem Salze und Kaliumnitrat, Natriumacetat und Kadmiumsulfat, also drei ganz verschiedenen Salzen ausgeführten Versuche hier angeführt seien. In der ersten Spalte steht die Konzentration des Zusatzes, in den folgenden die Löslichkeiten des Thallochlorides. Die Zahlen bedeuten Grammäquivalente im Liter, die Versuchstemperatur war 25°.

Tabelle XXVIII.

Löslichkeit des Thallochlorides beim Zusatz verschiedener Salze.

Konzentration des Zusatzes	Löslichkeit bei Zusatz von		
	KNO_3	$NaC_2H_3O_2$	$CdSO_4$
—	0,0161	0,0161	0,0161
0,0150	0,0170	0,0168	—
0,0300	0,0179	0,0172	0,0206
0,0787	0,0192	0,0185	0,0254
0,1574	0,0212	0,0196	0,0309

Noyes hat auch einen Versuch zur Berechnung der Zahlenwerte der Löslichkeitserhöhung gemacht unter der vereinfachenden Voraussetzung einer gleichstarken Dissoziation der verschiedenen Salze. Die Übereinstimmung war aber, wenigstens bei etwas erheblichen Mengen des Zusatzes keine befriedigende. Und zwar sind die Ursachen dafür die gleichen wie in dem anderen Falle der gleichionigen Salze: die Unkenntnis des genauen Wertes des Dissoziationsgrades und die Anomalien der starken Elektrolyte überhaupt.

Von dem gleichen Gesichtspunkte sind die oben (S. 151) erwähnten Beobachtungen von Lewin über die Löslichkeitserhöhung der Pikrinsäure durch Neutralsalze zu verstehen; denn diese Säure ist ja auch sehr weitgehend dissoziiert.

Wenn nun auch eine genaue quantitative Berechnung dieser Verhältnisse auf zuverlässiger Grundlage noch nicht ausführbar ist, so geben uns doch die obigen Überlegungen ein Mittel an die Hand, nicht nur um zu übersehen, in welchen Fällen eine Erhöhung, in welchen eine Erniedrigung der Löslichkeit stattfinden wird, sondern um uns im letzteren Falle auch eine Vorstellung von der Größenordnung derselben zu bilden.

Bisher hatten wir nur die Umsetzungen von Neutralsalzen oder sehr weitgehend dissoziierten Stoffen in Betracht gezogen, bei denen die Erhöhung der Löslichkeit nur eine kleine sein kann. Wenn aber eines der bei der doppelten Umsetzung der Salze entstehenden Produkte wenig dissoziiert ist, können die Unterschiede sehr groß sein. Aus der obigen Tabelle sieht man schon, daß Kaliumnitrat und Natriumacetat nicht sehr erheblich und ungefähr gleich stark erhöhend auf die Löslichkeit einwirken, Kadmiumsulfat dagegen viel mehr. Es entsteht hier bei der Umsetzung Kadmiumchlorid, und dieses Salz ist nur wenig dissoziiert. Daher wird ein ziemlich erheblicher Bruchteil des vorhandenen Chlor-

und Kadmiumiones zu dem nichtdissoziierten Salze zusammentreten, und daraus erklärt es sich, daß hier die Erhöhung der Löslichkeit viel bedeutender ist.

So versteht man auch, daß Quecksilberoxyd in den Lösungen der Chloride der Alkalien ziemlich löslich ist, da es unter Bildung von freiem Alkali und Quecksilberchlorid, welches ebenfalls nur wenig dissoziiert ist, sich in erheblicher Menge mit den Alkalichloriden umsetzt[1]).

Sehr viel weniger dissoziiert ist das Cyanid des Quecksilbers, und so kommt es, daß das Oxyd sich in Cyankalium leicht auflöst.

Während aber bei Neutralsalzen solche Fälle von geringer Dissoziation als Ausnahmen anzusehen sind, zeigen bekanntlich Säuren und Basen die allergrößten Unterschiede im Dissoziationszustande, und deshalb werden wir hier auch sehr häufig große Änderungen der Löslichkeit erwarten müssen. Versetzen wir die Lösung eines schwerlöslichen Salzes einer schwachen Säure, z. B. von Calciumkarbonat, mit einer starken Säure, z. B. Salzsäure, so findet bekanntlich eine vollständige Auflösung statt. Der Vorgang ist ganz analog wie in den oben betrachteten Fällen: Das Wasserstoffion und das Anion der Kohlensäure treten zu nichtdissoziierter Kohlensäure zusammen und zwar, da diese bekanntlich sehr schwach ist, d. h. eine sehr geringe Neigung hat sich in Ionen zu spalten, beinahe vollständig. Es wird daher fast nichts mehr von dem Anion der Kohlensäure in der Lösung bleiben. Dadurch kann das Produkt der Ionen des Calciums und der Kohlensäure nicht mehr den Wert erreichen, der dem Löslichkeitsprodukte entspricht, die Konzentration bleibt unter derjenigen der Sättigung zurück, und es findet eine vollständige Auflösung statt.

In anderen Fällen, wenn der Unterschied in der Stärke der beiden Säuren weniger groß ist, ist die Auflösung nur eine teilweise. Hierher gehören die von Ostwald[2]) genauer untersuchten Fälle der Löslichkeitserhöhung des Calciumoxalates und des Zinksulfides durch Säuren.

Die auch praktisch wichtige Frage, ob und wie weit man verschiedene Säuren durch fraktionierte Fällung aus ihren Natriumsalzen trennen kann, ist von Th. Paul[3]) ausführlich behandelt worden, die fraktionierte Fällung bei Neutralsalzen von Alexander Findlay[4]).

Ist dagegen die Säure, deren Salz den Bodenkörper bildet, sehr stark, so ist die Vermehrung der Löslichkeit, wie bei den meisten Neutralsalzen, nur unerheblich. So finden wir, daß die unlöslichen Salze starker Säuren, wie Chlorsilber oder Baryumsulfat, auch in Salpetersäure analytisch unlöslich, also nur wenig löslicher sind als in reinem Wasser, während die Salpetersäure die Salze schwächerer Säuren immer leicht auflöst. Eine Ausnahme bilden nur wenige Sulfide, deren Löslichkeit in Wasser so außerordentlich gering ist, daß das Produkt der Konzentrationen ihrer beiden Ionen den Wert des Löslichkeitsproduktes hier immer übertrifft.

Endlich ist von dem gleichen Gesichtspunkte die Auflösung schwerlöslicher Säuren in Alkali und diejenige schwerlöslicher Basen in Säuren zu betrachten. Hier spielt nämlich das Wasser die Rolle der einen Säure bzw. Base, und da es sehr wenig dissoziiert, also sowohl als Säure wie als Base außerordentlich schwach ist, so wird hier in der Regel eine nahezu vollständige Auflösung stattfinden. Wenn wir z. B. Calciumhydroxyd mit Salzsäure behandeln, so ist dieser Vorgang der Auflösung des Calciumkarbonates in der Säure ganz analog: Das Wasserstoffion und das Hydroxylion treten zu nichtdissoziiertem Wasser zusammen und zwar

---

[1]) W. Bersch, Zeitschr. f. phys. Chem. **8**, 383 (1891).

[2]) Journ. f. prakt. Chem. (II) **19**, 470 (1979); **22**, 251; **23**, 517 (1880). Vgl. ferner die Untersuchung von A. A. Noyes und D. Schwartz über die Löslickeit des Silberbenzoats in verschiedenen Säuren, Zeitschr. f. phys. Chem. **27**, 279 (1898).

[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **14**, 105 (1894).

[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. **34**, 409 (1901).

nahezu vollständig; infolgedessen wird der Wert des Produktes der Konzentration des Calciumions und des Hydroxylions sehr klein werden und hinter dem Werte des Löslichkeitsproduktes zurückbleiben; daher wird eine vollständige Auflösung eintreten. Ist das Alkali schwach und die Säure sehr verdünnt, so wird der Wert des Löslichkeitsproduktes herabgesetzt, und es kann in solchen Fällen eintreten, daß die Auflösung eine unvollständige ist. Man kann so durch Löslichkeitsbestimmungen von schwachen Basen in verdünnten Säuren die Stärke der ersteren ermitteln und umgekehrt durch Löslichkeitsbestimmungen von schwachen Säuren in verdünnten Alkalien die Stärke der Säuren[1]).

Auf Grund ähnlicher Überlegungen ist das Verhalten des Magnesiumions den Salzen des Ammoniaks gegenüber zu verstehen. Bekanntlich wird das Hydroxyd des Magnesiums aus seinen Salzen durch Ammoniak nur unvollständig, bei Gegenwart eines Überschusses von Ammoniumsalzen dagegen gar nicht ausgeschieden. Man hat diese Erscheinung früher auf die Bildung von komplexen Verbindungen des Magnesiumions mit dem Ammoniak zurückgeführt und sie demnach von dem gleichen Standpunkte erklärt, wie das Verhalten der Hydroxyde vieler Schwermetalle, z. B. des Silbers, Kupfers oder Zinks zum Ammoniak. Doch besteht hier ein wesentlicher Unterschied. Aus den Salzen der Schwermetalle wird durch Ammoniak das Hydroxyd ausgeschieden und löst sich dann in einem Überschusse von Ammoniak wieder auf. Beim Magnesium ist das letztere aber nicht der Fall.

Lovén[2]) hat gezeigt, daß beim Magnesium die Erklärung dieser Erscheinung nicht in einer Komplexbildung, sondern in einer einfachen Massenwirkung zu suchen ist. Wenn wir Ammoniak allein dem Magnesiumsalze zusetzen, so genügt dessen Konzentration an Hydroxylion zu einer Überschreitung des Löslichkeitsproduktes. Letzteres hat aber, da das Magnesiumhydroxyd nicht allzu schwer löslich ist, einen ziemlich großen Wert, so daß auch eine erhebliche Menge von Magnesiumion in Lösung bleibt, wodurch die nur teilweise Fällung zu erklären ist. Bei Gegenwart von viel Ammoniumsalz aber wird die elektrolytische Dissoziation des Ammoniaks nach dem Massenwirkungsgesetze so stark zurückgedrängt, daß der Wert des Löslichkeitsproduktes nicht erreicht wird und also der Niederschlag ausbleibt.

4. Löslichkeitserhöhung von Salzen infolge von Komplexbildung.

Bei der Zusammenstellung der Versuche früherer Forscher über die Löslichkeitsverminderung beim Zusatze eines gleichionigen Salzes waren Noyes einige Fälle als anomal aufgefallen, z. B. das Verhalten des Bleinitrates zum Kaliumnitrat. Hier tritt nämlich eine Erhöhung der Löslichkeit ein und zwar sowohl des Bleinitrates beim Zusatze von Kaliumnitrat als auch umgekehrt.

Die nähere Untersuchung durch M. Le Blanc und A. A. Noyes[3]) hat dann ergeben, daß diese Anomalie sich dadurch vollkommen erklärt, daß eine Komplexbildung auftritt. Es addiert sich nämlich das Bleinitrat an das Kaliumnitrat unter Bildung eines komplexen Salzes, was durch Gefrierpunktsmessungen direkt bestätigt werden konnte. Die Gefrierpunktserniedrigung einer beide Salze enthaltenden Lösung wird nämlich erheblich kleiner gefunden als die Summe der Erniedrigungen der beiden Salze einzeln genommen, wodurch eine Verminderung der Zahl der Molekeln bewiesen ist, die hier nur durch die Entstehung einer komplexen Molekel verursacht sein kann. Ähnliches gilt auch für andere Fälle, in denen der Zusatz eines gleichionigen Salzes in verdünnter Lösung die Löslichkeit erhöht. Dies ist bei einer großen Anzahl von Halogensalzen der Fall. Queck-

[1]) R. Löwenherz, Zeitschr. f. phys. Chem. **25**, 385 (1898).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **11**, 404 (1896). Siehe auch Treadwell, Zeitschr. f. anorg. Chem. **37**, 326 (1903).

[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **6**, 385 (1890).

silberchlorid $HgCl_2$ ist in Kochsalzlösung leichter löslich als in Wasser. Daß sich hier das komplexe Ion $HgCl_4''$ gebildet hat, beweist der Gefrierpunkt der Lösung; es geht dies unter anderem auch aus der Tatsache hervor, daß das Quecksilberchlorid, das allein sich beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung merklich verflüchtigt, diese Eigenschaft verliert, wenn man der Lösung ein Alkalichlorid hinzusetzt oder auch aus der Verminderung seiner Giftigkeit bei Zusatz von Alkalichlorid [1]).

Noch deutlicher ist die Erscheinung bei dem analogen Jodid HgJ_2. Denn das an sich praktisch unlösliche Quecksilberjodid löst sich in überschüssigem Jodkalium leicht unter Bildung des komplexen Salzes HgJ_4K_2. Die Komplexbildung ist hier nahezu vollständig.

Interessant sind nun die Fälle, in denen je nach der Konzentration die durch die Zurückdrängung der Dissoziation bewirkte Herabsetzung der Löslichkeit oder die durch die Komplexbildung verursachte Erhöhung derselben zum Vorschein kommt. Setzt man zu einer gesättigten Lösung von Bleichlorid geringe Mengen Salzsäure, so sinkt, dem Nernstschen Satze entsprechend, zunächst die Löslichkeit; bei weiterem Zusatze von Salzsäure erreicht dieselbe aber ein Minimum, um dann wieder zu steigen, wie die folgenden der Arbeit von v. Ende [2]) entnommenen Zahlen für 25,2° beweisen.

Tabelle XXIX.

Konzentration der HCl (Mol im Liter)	Löslichkeit des $PbCl_2$ (Millimol im Liter)
—	38,80
0,0091	35,80
0,0226	31,46
0,0452	25,46
0,1850	10,25
0,5142	5,37
1,026	4,41
2,564	6,25
5,0	19,38
7,5	65,86
10,0	141,3

Ähnlich verhält sich Chlorsilber, welches in konzentrierter Salzsäure leicht löslich ist, und Gips, dessen Löslichkeit durch geringe Mengen von Ammoniumsulfat erniedrigt, durch höhere Konzentrationen des letzteren Zusatzes dagegen erhöht wird [3]).

Derartige Komplexbildungen als Ursache der Löslichkeitserhöhung sind nun ungemein häufige Erscheinungen. Sehr oft ist dabei die Komplexbildung eine sehr weitgehende, das Salz ist, wie man sich ausdrückt, „sehr stark komplex", so daß schon geringe Mengen des Zusatzes einen sonst unlöslichen Niederschlag vollständig in Lösung bringen.

Auf solchen Vorgängen beruht ein großer Teil der in der analytischen Chemie angewandten Reaktionen und Trennungen. Es können hier nur wenige typische Beispiele für dieses Verhalten besprochen werden.

[1]) Vergleiche Th. Paul, Die Bedeutung der Ionentheorie für die physiologische Chemie, Vortrag auf der Naturforscherversammlung in Hamburg 1901. Erschien bei F. Pietzker, Tübingen. — Referat Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 982 (1901).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 26, 129 (1901).

[3]) Eug. C. Sullivan, Journ. amer. chem. soc. 27, 529 (1905).

Eine große Neigung zur Addition an ein Metallion unter Bildung eines komplexen Iones hat z. B. das Ammoniak oder das Cyanion. Wenn sich Chlorsilber in Ammoniak auflöst, so kann das nach unseren früheren Betrachtungen nur der Fall sein, wenn das Produkt

$$c_{Ag} \cdot c_{Cl} \quad ,$$

kleiner ist als der Wert des Löslichkeitsproduktes. Dies wird hier dadurch bewirkt, daß das Ammoniak und das Silberion sich sehr weitgehend verbinden zu dem komplexen Ion $Ag(NH_3)_2^{\cdot}$, dessen Existenz auf verschiedenen Wegen nachgewiesen ist[1]). Dadurch wird die Konzentration des Silberions so stark herabgesetzt, daß das obige Produkt unter dem Werte des Löslichkeitsproduktes bleibt. Wenn wir nun aber ein schwerer lösliches Silbersalz nehmen. etwa Jodsilber, so werden die Verhältnisse anders. Der Wert des Löslichkeitsproduktes ist hier sehr viel kleiner, da die Löslichkeit des Jodsilbers in Wasser nur $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ beträgt, während diejenige des Chlorsilbers den Wert $1{,}06 \cdot 10^{-5}$ erreicht. Von dem komplexen Ion ist ein kleiner Teil dissoziiert, der aber so groß ist, daß das Produkt $c_{Ag} \cdot c_{J}$ nicht unter den Wert des Löslichkeitsproduktes sinken kann. Es wird also in diesem Falle zwar eine Erhöhung der Löslichkeit des Jodsilbers eintreten, aber diese wird zu einer Auflösung des Niederschlages nicht führen können. Nehmen wir dagegen einen Zusatz, mit welchem das Silberion ein sehr stark komplexes Ion bildet, wie z. B. Cyankalium, so kann auch beim Jodsilber eine Auflösung eintreten.

Man sieht, daß, wenn das Produkt der Konzentration, welche das Metallion in dem komplexen Salze erreicht, mit der Konzentration des Anions kleiner ist als das Löslichkeitsprodukt, eine Auflösung eintritt, wenn jedoch es größer ist, das Salz ungelöst bleibt. Es hängt natürlich auch von den Konzentrationen der Salze ab, was in jedem Falle geschieht. So ist Bromsilber in verdünntem Ammoniak noch sehr schwer löslich, in konzentriertem dagegen leicht. Je mehr Ammoniak eben die Lösung enthält, um so mehr wird die Dissoziation des komplexen Salzes nach dem Massenwirkungsgesetze zurückgedrängt und um so geringer also die Konzentration des Silberions. Andererseits ist auch die Konzentration des Bromions von Einfluß. Haben wir einen Überschuß an letzterem, so kann natürlich das Ionenprodukt leicht den Wert des Löslichkeitsproduktes erreichen, wodurch dann eine vollständige Auflösung verhindert wird.

Auf diese Weise lassen sich die in den verschiedensten Fällen eintretenden Erscheinungen überblicken und voraussagen, wenn man die Löslichkeit des Salzes und die Dissoziationskonstante für den Zerfall des komplexen Iones in das Metallion und den addierten Rest kennt.

Letztere läßt sich meistens leicht aus der elektromotorischen Kraft bestimmen. Bei der Bestimmung der Löslichkeit schwerlöslicher Salze hatten wir auf S. 27 diese Methode bereits kennen gelernt. Sie setzt voraus, daß man eine umkehrbare Elektrode aus dem betreffenden Metall herstellen kann, eine Bedingung, die, da fast nur die Schwermetalle eine ausgesprochene Neigung zur Bildung komplexer Salze haben, fast immer erfüllt ist. Nach der NERNSTschen Formel:

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

berechnet sich dann leicht die Konzentration der Lösung an dem Metallion. Man kann diese Konzentration nun mit der Konzentration einer gesättigten Lösung eines schwerlöslichen Salzes vergleichen und danach entscheiden, ob sich dieses in dem

[1]) BODLÄNDER, Zeitschr. f. phys. Chem. 9, 730 (1892); BODLÄNDER und FITTIG, ebenda 39, 597 (1901).

s komplexe Salz bildenden Zusatze auflöst oder nicht. Auch diese Sättigungs-
nzentration läßt sich leicht auf elektromotorischem Wege ermitteln. Da nun nach
r NERNSTschen Formel die elektromotorische Kraft, welche eine Metallelektrode
einer dieses Metall enthaltenden Lösung gegen eine andere Elektrode des
ichen Metalles in einer Lösung, welche mehr von seinen Ionen enthält, zeigt,
ı so größer ist, je geringer die Konzentration des Metallions in der Lösung ist,
sieht man, daß die Reihenfolge der elektromotorischen Kräfte über-
nstimmen muß mit der Reihenfolge der Ionenkonzentrationen. Man
nn also die Löslichkeit oder Nichtlöslichkeit eines Niederschlages in einem ein
mplexes Ion bildenden Salze aus dem Werte der elektromotorischen Kraft be-
mmen. Ist diese für die gesättigte Lösung des schwerlöslichen Salzes kleiner
s für das komplexe Salz, so löst sich der Niederschlag auf, im anderen Falle
st er sich nicht, und es wird dann natürlich auch eine Fällung eintreten, wenn
ın zu der Lösung des komplexen Salzes das Anion des schwerlöslichen Salzes
ızusetzt. Dabei ist zu beachten, daß die elektromotorischen Kräfte unter den
ichen Bedingungen zu messen sind, unter denen nachher die Fällung stattfinden
ll, vor allem muß die Konzentration der Anionen, die ja die Löslichkeit stark
einflußt, die gleiche sein. So wird man, wenn man entscheiden will, in
lchen Lösungen komplexer Salze Bromsilber löslich ist, die Elektrode mit
ıer gesättigten Lösung von Bromsilber umgeben müssen, welche gleichzeitig
viel Bromion enthält, als bei dem Fällungsversuche anwesend sein soll.

In der folgenden Tabelle sind die Werte der elektromotorischen Kraft für
ige komplexe und schwerlösliche Silbersalze angegeben. Die Zahlen bedeuten
e in Volt ausgedrückten Spannungen, welche eine in eine 1/10 normale Lösung
n Silbernitrat tauchende Elektrode gegen eine Silberelektrode in den Lösungen
r komplexen oder schwerlöslichen Salze zeigt[1]). Die Konzentration der letzteren
in bezug auf das das komplexe oder schwerlösliche Salz bildende Ion, z. B.
' oder CN', ebenfalls 1/10 normal.

Tabelle XXX.

KCl	0,51 Volt
NH_3	0,54 „
KBr	0,64 „
$Na_2S_2O_3$	0,84 „
KJ	0,91 „
CNK	1,31 „
Na_2S	1,36 „

Es muß also jedes komplexe Salz die in der Tabelle über ihm stehenden
lze auflösen, während aus der Lösung eines komplexen Salzes durch die unter-
lb stehenden Fällungsmittel Silbersalz ausgeschieden wird. Wie man sieht, be-
itigt die Erfahrung diese Schlüsse aufs beste, Chlorsilber wird von Ammoniak,
triumthiosulfat und Cyankalium gelöst, Jodsilber dagegen von Ammoniak nicht,
ohl aber von Cyankalium usw. Aus der Stellung des Bromkaliums in der Reihe
uß man schließen, daß das Bromsilber in Ammoniak unlöslich ist. Das scheint
r Erfahrung zu widersprechen, doch ist dabei zu beachten, daß, wie oben er-
ähnt, diese Verhältnisse sich mit den Konzentrationen verschieben. In einer
hr konzentrierten Ammoniaklösung würde auch das Ammoniak an eine Stelle
terhalb des Bromkaliums rücken, in der hier untersuchten 1/10 normalen
nmoniaklösung ist aber das Bromsilber wirklich so gut wie unlöslich. Ähnliches
t für das Schwefelsilber, das nach der Reihenfolge der Tabelle in Cyankalium
löslich sein muß und es auch bei entsprechender Verdünnung wirklich ist;

[1]) W. OSTWALD, Lehrb. d. allg. Chem. II, 1, S. 882.

ziemlich hohe Konzentrationen des Cyankaliums verschieben dann aber wieder die Verhältnisse so, daß es auch Schwefelsilber aufzulösen fähig ist[1]).

Diese wenigen Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, wie derartige Probleme zu behandeln sind. Zu einem eingehenderen Studium muß auf die die Errungenschaften der neueren physikalischen Chemie berücksichtigenden Lehrbücher der analytischen Chemie[2]) hingewiesen werden. Dieses Gebiet führt uns ja von der Besprechung der einfachen Löslichkeitsvorgänge, auf die der vorliegende Band beschränkt bleiben sollte, hinüber zu den allgemeinen Problemen des chemischen Gleichgewichtes.

[1]) Vgl. auch H. Brandenburg, Abnorme elektromotorische Kräfte des Quecksilbers, Zeitschr. f. phys. Chem. 11, 552 (1893); R. Behrend, Elektrometrische Analyse, Zeitschr. f. phys. Chem. 11, 466 (1893); Louis Kahlenberg, Über komplexe Tartrate und gewisse alkalische Lösungen des Kupfers und des Bleies, Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 577 (1896); Cl. Immerwahr, Beiträge zur Kenntnis der Löslichkeit von Schwermetallniederschlägen auf elektromotorischem Wege, Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 477 (1901); M. S. Sherill, Über die Komplexbildung und einige physiko-chemische Konstanten der Quecksilberhaloide, Zeitschr. f. phys. Chem. 43, 705 (1903).

[2]) Ostwald, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie, Leipzig 1900; W. Böttger, Lehrbuch der qualitativen Analyse, Leipzig 1900; W. Böttger, Physikalisch-chemische Grundsätze und Methoden der analytischen Chemie (ein folgender Band dieses Handbuches); Abegg, Handb. d. anorg. Chem., Leipzig, S. Hirzel 1905.

Nachträge.

r Literatur finden sich verschiedene Angaben, die freilich sämtlich sehr
immt sind, nach denen das Licht einen verzögernden oder in anderen
en beschleunigenden Einfluß auf die freiwillige Kristallisation bzw. die
geschwindigkeit von Kristallen ausüben sollte. In einer eigens auf
kt gerichteten Untersuchung von M. TRAUTZ und A. ANSCHÜTZ (Zeitschr.
iem. **55**, 442 [1906]) gelang es jedoch nicht, einen direkten Einfluß
s auf die Kristallisation übersättigter Lösungen, der von den durch das
rkten Temperaturänderungen unabhängig ist, mit Sicherheit nachzuweisen.

iier erwähnte zweite analytische Methode für die Messung der Löslich-
:hwerlöslichen Flüssigkeiten hat von A. REX (Zeitschr. f. phys. Chem. **55**,
i]) eine weitere Ausbildung erfahren.

Veränderlichkeit der Lösungswärme mit der Konzentration ist von
STED in seinen Studien zur chemischen Affinität II (Zeitschr. f. phys.
660 [1906]) theoretisch ausführlich diskutiert und an mehreren Bei-
perimentell verfolgt worden.

die rückläufigen Löslichkeitskurven vergleiche ferner die theoretische
g von H. W. B. ROOZEBOOM und A. H. W. ATEN (Zeitschr. f. phys. Chem.
1905]) und die experimentelle Untersuchung von A. H. W. ATEN über
1: Schwefel-Chlor (Zeitschr. f. phys. Chem. **54**, 55 [1906]).

lie Löslichkeit einiger Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe und des
hlenstoffes in Wasser hat A. REX (Zeitschr. f. phys. Chem. **55**, 355
olgende Werte bei 20° erhalten. Die Zahlen bedeuten g in 100 g

Methylenchlorid . .	CH_2Cl_2	2,000
Chloroform	CCl_3H	0,822
Tetrachlormethan .	CCl_4	0,080
Methylenbromid . .	CH_2Br_2	1,148
Methyljodid . . .	CH_3J	1,419
Äthylenchlorid . . .	$CH_2Cl\text{-}CH_2Cl$	0,869
Äthylidenchlorid . .	CH_3CHCl_2	0,550
Äthylbromid . . .	C_2H_5Br	0,914
Äthyljodid	C_2H_5J	0,403
Propylchlorid . . .	C_3H_7Cl	0,272
Isopropylchlorid . .	C_3H_7Cl	0,305
Propylbromid . . .	C_3H_7Br	0,245
Isopropylbromid . .	C_3H_7Br	0,318
Propyljodid	C_3H_7J	0,107
Isopropyljodid . . .	C_3H_7J	0,140
Schwefelkohlenstoff .	CS_2	0,201

Zu S. 80.

L. W. WINKLER hat für die früher (Zeitschr. f. phys. Chem. **9**, 171 [1892]) von ihm vermutete Beziehung, nach der der Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit von Gasen mit demjenigen auf die innere Reibung des Lösungsmittels parallel geht, Berechnungen einer größeren Anzahl neuerer Messungen mitgeteilt (Zeitschr. f. phys. Chem. **55**, 344 [1906]).

Die dort aufgestellte Beziehung

$$\frac{\beta_1 - \beta_2}{\beta_1} = \frac{\mu_1 - \mu_2}{\mu_1} \frac{\sqrt[3]{m}}{k},$$

worin β_1 und β_2 die Absorptionskoeffizienten, μ_1 und μ_2 die innere Reibung des Wassers bei zwei verschiedenen Temperaturen, m das Molekulargewicht des gelösten Gases und k eine Konstante bedeuten, wurde für Stickstoff, Kohlenoxyd, Stickstoffoxyd, Sauerstoff, Argon, Wasserstoff, Brom, Schwefelwasserstoff, Kohlendioxyd, Schwefelkohlenstoff, Stickoxydul, Chloroform, Äthylen und Propylen ziemlich gut bestätigt gefunden. Beim Helium trifft sie nicht zu, doch ist hier die Genauigkeit der Messungen zweifelhaft, da nur eine kleine Menge des Gases zur Verfügung stand. Interessant ist, daß die Konstante k der obigen Formel mit der Anzahl der Atome, aus welchen sich das Gas zusammensetzt, zusammenzuhängen scheint; sie hat für die einatomigen Gase den Wert 4,5 und nimmt bis auf 2,5 für 10- und mehratomige Gase ab. Daß diese Beziehung jedoch nicht allgemein gültig sein kann, geht u. a. aus der Tatsache hervor, daß es Fälle gibt, in denen der Absorptionskoeffizient in Wasser mit der Temperatur zunimmt.

A. REX (Zeitschr. f. phys. Chem. **55**, 355 [1906]) hat die Formel von WINKLER bei den Halogenderivaten der Kohlenwasserstoffe und dem Schwefelkohlenstoff bestätigt gefunden. Die Absorptionskoeffizienten werden hier aus den direkt gemessenen Löslichkeiten (vgl. oben) und den ebenfalls bestimmten Dampftensionen berechnet. Es zeigte sich auch hier wieder, daß die Größe k im allgemeinen um so kleiner ist, je größer die Anzahl der Atome der Verbindung ist.

Aus dieser Übereinstimmung zu schließen, wie REX es tut, daß die Löslichkeit eine Absorptionserscheinung ist, ist indes nicht gerechtfertigt, wenigstens wenn man diesen Satz in dem Sinne auffaßt, daß die Flüssigkeit in Wasser eigentlich unlöslich ist und nur der Dampf in Lösung geht, wie L. W. WINKLER in seiner Abhandlung über die Löslichkeit des Broms in Wasser (Chemiker-Zeitung **23**, 687) behauptet. Man vergleiche darüber die Bemerkungen auf S. 105 u. f. über die Beziehung der Löslichkeiten in verschiedenen Formarten.

M. TRAUTZ und H. HENNING (Zeitschr. f. phys. Chem. **57**, 251 [1906]) sind bei einer kritischen Prüfung der Formel WINKLERS zu dem Resultat gekommen, daß sie zwar nicht genau ist, daß aber die Größe k trotz großer Variationen des Absorptionskoeffizienten und Molekulargewichtes des gelösten Gases von gleicher Größenordnung bleibt.

Zu S. 93.

Ein weiteres interessantes Beispiel für den Satz, daß von zwei polymorphen Formen die stabilere schwerer löslich ist, sind die beiden Formen des Quecksilbersulfids: der Zinnober und die schwarze Form, wie sie gewöhnlich bei der Fällung auf nassem Wege erhalten wird. Letztere geht in einer Lösung von Alkalisulfid in die erstere über, ein Vorgang, der bekanntlich auch technisch zur Herstellung von Zinnober verwendet wird: der Zinnober stellt also die stabile Form dar. Im Einklang damit steht die Beobachtung von JOSEF KNOX (Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 477 [1906]), daß die rote Form in den Sulfiden der Alkalien *erheblich schwerer* löslich ist.

Zu S. 94.

Nach BRÖNSTED (Zeitschr. f. phys. Chem. **55**, 379 [1906]) sind die von JULIUS MEYER (Zeitschr. f. anorg. Chem. **33**, 140 [1903]) für das Verhältnis der Löslichkeiten des rhombischen und monoklinen Schwefels angegebenen Zahlen viel zu niedrig und die nach der Formel auf S. 94 ausgeführten Zahlenrechnungen unrichtig. BRÖNSTED findet für das Verhältnis der Löslichkeiten bei 0° 1,40, bei 25° 1,27. Die hieraus berechneten Werte für die Umwandlungswärme stimmen mit den beobachteten überein.

Zu S. 96.

Von TH. W. RICHARDS und ROGER C. WELLS (Zeitschr. f. phys. Chem. **56**, 348 [1906]) ist auch der Umwandlungspunkt, bei dem das Bihydrat des Natriumbromids $NaBr \cdot 2\,H_2O$ unter Abscheidung des wasserfreien Salzes im Kristallwasser schmilzt, mit großer Genauigkeit bestimmt worden. Dieser Punkt liegt bei 50,674° (internationale Wasserstoffskala) und eignet sich wegen seiner Lage annähernd in der Mitte zwischen den beiden Normalpunkten unserer Temperaturskala sehr gut zur Eichung von Thermometern. Über die vollständige Reinigung des Natriumbromids, welche natürlich zu diesem Zwecke unerläßlich ist, sind sorgfältige Versuche ausgeführt und die erforderlichen Vorsichtsmaßregeln angegeben worden. Als drittes zur Eichung von Thermometern ebenfalls sehr geeignetes Salz wird das Natriumchromat angegeben, das in der Nähe der Zimmertemperatur einen Umwandlungspunkt besitzt; die genaue Festlegung desselben wird in einer demnächst erscheinenden Arbeit mitgeteilt werden.

Zu S. 117.

Interessant ist die von A. H. W. ATEN (Zeitschr. f. phys. Chem. **54**, 124 [1904]) mitgeteilte Beobachtung, daß Pyridin und Methyljodid bei niederer Temperatur miteinander vollkommen mischbar sind, daß aber dann beim Erwärmen eine Verbindung beider Stoffe entsteht, die mit jedem ihrer Bestandteile zwei flüssige Schichten bildet.

Zu S. 122.

Über die von L. W. WINKLER aufgestellte Beziehung zwischen der inneren Reibung des Lösungsmittels und der Löslichkeit von Gasen vergleiche man die zu S. 80 nachgetragenen Bemerkungen.

Zu S. 123.

A. CHRISTOFF (Zeitschr. f. phys. Chem. **55**, 622 u. f. [1906]) hat die Löslichkeit einer Reihe von Gasen in konzentrierter (95,6 prozentiger Schwefelsäure) bestimmt und bei 20° folgende Werte gefunden:

Wasserstoff . .	0,01097	Sauerstoff . .	0,03166
Stickstoff . . .	0,01672	Methan . . .	0,03303
Kohlenoxyd . .	0,02327	Kohlendioxyd .	0,9924

Diese Zahlen sind nahezu gleich mit den Löslichkeiten in Wasser.

A. CHRISTOFF glaubt, daß ein Zusammenhang zwischen dem Lösungsvermögen einer Flüssigkeit für Gase und ihrer Oberflächenspannung, wie er von SKIRROW (vgl. S. 142) aufgefunden worden ist, auch für reine Flüssigkeiten gilt: in der Tat geht aus der von ihm aufgestellten Tabelle hervor, daß in der Regel das Lösungsvermögen für Kohlenoxyd einen um so größeren Wert hat, je kleiner die Oberflächenspannung des Lösungsmittels ist. Allgemein und genau trifft diese Beziehung aber sicher nicht zu, wie unter anderem schon daraus hervorgeht, daß die Reihenfolge des Lösungsvermögens von Flüssigkeiten für verschiedene Gase nicht die gleiche ist. Auch müßten dann nach der erwähnten Beobachtung von CHRISTOFF Wasser und 95,6-prozentige Schwefelsäure die gleiche Oberflächenspannung haben, was nicht der Fall ist.

Zu S. 125.

W. BÖTTGER hat die Löslichkeit einiger schwerlöslicher Silbersalze bei 100° in einer mit Platin gefütterten Bombe mit Quarzisolierung durch Leitfähigkeits-

messungen bestimmt (Zeitschr. f. phys. Chem. **56**, 83 [1906]) und folgende Zahlen erhalten:

Salz	g in 100 ccm Wasser · 10^6 bei 20°	g in 100 ccm Wasser · 10^6 bei 100°	Mol im Liter · 10^6 bei 20°	Mol im Liter · 10^6 bei 100°	Löslichkeit bei 100° / Löslichkeit bei 20°
AgCl	153	2180	10,6	153	14,3
AgCNS	13,7	640	0,83	39	46
AgBr	8,5	370	0,54	20	35

Es ist also das Anwachsen der Löslichkeit mit der Temperatur beim Rhodansilber am stärksten.

Aus den Zahlen ergibt sich ferner die praktisch wichtige Konsequenz, daß die Löslichkeit des Chlorsilbers in Wasser bei 100° so groß ist, daß das in den Lehrbüchern der analytischen Chemie häufig bei der quantitativen Bestimmung empfohlene Auswaschen des Chlorsilbers mit heißem Wasser nicht unbedenklich ist.

Zu S. 136.

Von P. Walden (Zeitschr. f. phys. Chem. **55**, 683 [1900]) ist eine eingehende Untersuchung über das Lösungsvermögen organischer Flüssigkeiten ausgeführt worden, aus der sich verschiedene wichtige Tatsachen ergeben haben. — Im Gegensatz zu den meisten bisherigen Messungen wurde zunächst ein Elektrolyt, das Tetraäthylammoniumjodid $N(C_2H_5)_4J$, das Salz, das Walden schon früher bei seinen Untersuchungen über die dissoziierende Kraft von Lösungsmitteln mit sehr gutem Erfolg als „Normalelektrolyt" angewendet hatte, in bezug auf seine Löslichkeit in einer großen Anzahl Lösungsmittel untersucht. Es ergaben sich folgende Werte bei 25°. c ist die 100 ccm der Lösung enthaltende Gewichtsmenge des Salzes, M.-L. die Anzahl Mole des Lösungsmittels, die zur Auflösung von 1 Mol des Salzes erforderlich sind, t_c der Temperaturkoeffizient, x der Assoziationsfaktor nach Ramsay und Shields, ε die Dielektrizitätskonstante.

Lösungsmittel	c	M.-L.	t_c	x	ε
Wasser	35,5	31,2	0,048	3,8	81,7—76,0
Methylalkohol	10.7	57,3	0,072	3,43	85,4—31,8
Glykol	7,55	55,1	0,053	2,92	34,5
Nitromethan	5,94	82,0	0,023	>1,59	40,4—38,2
Furfurol	5,33	56,1	0,015	—	39,4—36,5
Methylrhodanid	4.40	83,2	—	—	35,9
Acetonitril	3,04 (3,54)	157,3 (135,0)	0,026	>1,77 (1,67)	36,1
Cyanessigsäuremethylester	2,83	—	0,022	—	28,8
Nitrosodimethylin	2,67	—	—	—	(53,3)
Cyanessigsäureäthylester	1,71	138,8	0,025	—	26,7—23,0
Äthylalkohol	0.88	441,5	0,079	2,74	27,4—21,7
Propionitril	0,81—1,01	—	0,027	1,77 (1,45)	26,5
Anisaldehyd	0,59	—	—	—	(15,5)
Äthylrhodanid	0,475	619,7	—	1,16	26,5—31,0
Benzonitril	0,467	—	—	0,97—1,02	26,0
Benzaldehyd	0,43	—	—	0,97	16,9—14,5
Benzoylessigsäureäthylester	0,321	475,0	—	—	14,3—11,0
Acetylaceton	0,268	—	—	—	(25,1—26,0)
Aceton	0,249	—	0,017	1,25	(20,7)
Salpetersäureäthylester	0,062	5014,0	—	(1,0)	17,7
Malonsäuredimethylester	0,040	—	—	(1,0)	10,3
Essigsäureäthylester	0.0004	—	—	0,88—0,99	5,85—6,5

Es zeigt sich, daß im allgemeinen die lösende Kraft eines Lösungsmittels unter sonst gleichen Bedingungen um so größer ist, je stärker assoziiert dasselbe ist. Ferner zeigt die letzte Spalte einen annähernden Parallelismus des Lösungsvermögens und der Dielektrizitätskonstante, welch letztere ja nach S. 119 auch

für die gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten maßgebend ist und ihrerseits wieder mit dem Assoziationsgrad in Beziehung steht.

Ferner hat WALDEN eine sehr interessante Beziehung zwischen der Löslichkeit und dem Dissoziationsgrad aufgedeckt. Es ergab sich nämlich, daß die gesättigten Lösungen des Tetraäthylammoniumjodids in allen untersuchten Lösungsmitteln im gleichen Betrage, nämlich annähernd zur Hälfte (im Mittel 48%), dissoziiert sind. Nur Methyl- und Äthylalkohol, welche die höchsten Temperaturkoeffizienten zeigen und auch hinsichtlich der Dissoziation sich abnorm verhalten, bilden Ausnahmen. Ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigen das Tetramethyl- und Tetrapropylammoniumjodid.

Die Löslichkeit steigt bei dem gleichen Lösungsmittel in der Reihenfolge: Methyl, Äthyl, Propyl.

In einer Reihe homologer Lösungsmittel nimmt dagegen das Lösungsvermögen für den gleichen Stoff um so mehr ab, je größer der Kohlenstoffgehalt ist.

Abweichend von den erwähnten organischen Verbindungen verhält sich das Jodkalium und die Jodide der anderen Alkalimetalle. Während bei ersteren die Löslichkeit durchwegs mit der Temperatur zunimmt, finden wir hier bei vielen organischen Lösungsmitteln eine Abnahme der Löslichkeit mit der Temperatur. Die Löslichkeit ist auch hier im allgemeinen um so größer, je stärker assoziiert das Lösungsmittel ist.

Zu S. 143.

Eine weitere Bestätigung des Zusammenhanges zwischen Lösungsvermögen und der Oberflächenspannung bei Gemischen ist von A. CHRISTOFF (Zeitschr. f. phys. Chem. **55**, 627 [1906]) erbracht worden. Nach seinen Beobachtungen zeigt sich bei der Löslichkeit von Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Sauerstoff, Methan und Kohlendioxyd in Gemischen von Schwefelsäure und Wasser ein Minimum ungefähr bei der gleichen Konzentration, bei der die Oberflächenspannung ein Maximum zeigt.

Über die weiteren Versuche des gleichen Forschers, den erwähnten Zusammenhang auch für reine Flüssigkeiten nachzuweisen, vergleiche man die Bemerkungen zu S. 123.

Zu S. 149.

Eine indirekte Methode zur Messung der Löslichkeitsverminderung durch Salze ist von H. M. DAWSON in einer früheren Arbeit (Journ. chem. soc. **79**, 493 [1901]) für Ammoniak und neuerdings für Jod (Zeitschr. f. phys. Chem. **56**, 605 [1905]) angewendet worden. Bekanntlich ist nach W. NERNST der Verteilungskoeffizient eines Stoffes zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln gleich dem Verhältnis der Löslichkeiten dieses Stoffes in den beiden Lösungsmitteln, vorausgesetzt, daß es sich um verdünnte Lösungen handelt. Es ist also die relative Erniedrigung, welche der Verteilungskoeffizient durch einen Zusatz erfährt, gleich der relativen Löslichkeitserniedrigung. DAWSON hat die Verteilung des Ammoniaks zwischen Wasser und Chloroform und des Jods zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff mit und ohne Zusatz von Salzen gemessen. Die aus diesen Versuchen berechneten relativen Löslichkeitserniedrigungen stimmen der Reihenfolge der Salze und der Größenordnung nach ungefähr mit den aus den anderen Versuchen (vgl. Tabelle XXIII auf S. 153) ermittelten Werten überein.

Zu S. 157.

Ein schönes Beispiel für die Gegenseitigkeit der Löslichkeitsbeeinflussung ist vor kurzem von ROBERT RIEDEL (Dissert. Breslau 1905 und Zeitschr. f. phys. Chem. **56**, 243 [1906]) mitgeteilt worden. Die aussalzende Wirkung folgender Salze: Kaliumborat, Kaliumsulfat, Baryum-, Calcium- und Strontiumhydroxyd auf die Löslichkeit des Anilins in Wasser wurde bestimmt. Ebenso das Gegenstück dazu, die Veränderung der Löslichkeit der genannten Salze durch Zusatz von Anilin. In beiden Fällen tritt eine Verminderung ein.

Namenverzeichnis.

Sachverzeichnis.

HANDBUCH DER
ANGEWANDTEN PHYSIKALISCHEN CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON

PROF. DR. G. BREDIG

BAND VIII

ALLGEMEINE CHEMIE DER KOLLOIDE

VON

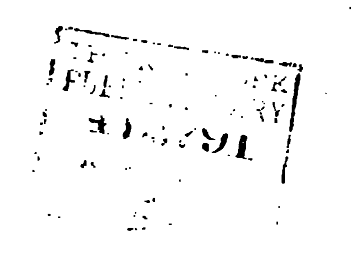
DR. ARTHUR MÜLLER

MIT 22 ABBILDUNGEN IM TEXT



LEIPZIG 1907
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH





HANDBUCH

DER

ANGEWANDTEN PHYSIKALISCHEN CHEMIE

IN EINZELDARSTELLUNGEN

UNTER MITWIRKUNG VON

Prof. Dr. R. ABEGG-BRESLAU, Prof. Dr. E. BAUR-BRAUNSCHWEIG, Dr. W. BÖTTGER-LEIPZIG, Prof. Dr. G. BRUNI-PADUA, Dr. H. BRUNSWIG-NEU-BABELSBERG, Prof. Dr. E. COHEN-UTRECHT, Prof. Dr. C. DOELTER-WIEN, Prof. Dr. F. DOLEZALEK-CHARLOTTENBURG, Dr. ALEX. FINDLAY-BIRMINGHAM, Prof. Dr. F. FOERSTER-DRESDEN, Prof. Dr. H. GOLDSCHMIDT-KRISTIANIA, Prof. Dr. F. HABER-KARLSRUHE, Dr. M. HERSCHKOWITSCH-JENA, Prof. Dr. L. HOLBORN-CHARLOTTENBURG, Regierungsrat A. v. IHERING-BERLIN, Dr. K. KNÜPFFER-SCHLÜSSELBURG, Dr. TH. KOERNER IN SUMATRA UND Dr. A. MÜLLER-FÜRSTENWALDE, Prof. Dr. J. P. KUENEN-LEIDEN, Dr. W. LENZ-BERLIN, Prof. Dr. C. UND Dr. FR. LINDE-MÜNCHEN, Prof. Dr. R. LORENZ-ZÜRICH, Prof. Dr. W. MEYERHOFFER †-BERLIN, Prof. Dr. V. ROTHMUND-PRAG, Prof. Dr. K. SCHAUM-MARBURG

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. GEORG BREDIG

A. O. PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT HEIDELBERG

BAND VIII:

ALLGEMEINE CHEMIE DER KOLLOIDE

VON

Dr. ARTHUR MÜLLER

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

1907

ALLGEMEINE CHEMIE DER KOLLOIDE

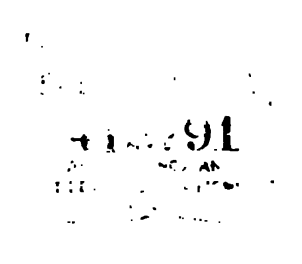
VON

DR. ARTHUR MÜLLER

MIT 22 ABBILDUNGEN IM TEXT



LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
1907



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

HERRN

PROFESSOR J. M. VAN BEMMELEN

DEM ALTMEISTER DER KOLLOIDFORSCHUNG

HOCHACHTUNGSVOLL GEWIDMET

VOM VERFASSER



Vorwort.

Der Titel der vorliegenden Arbeit verspricht vielleicht mehr, als ihr Inhalt zu bieten vermag; denn es erscheint heute eigentlich kaum angemessen, von einer „allgemeinen Chemie der Kolloide" zu sprechen, da die Sonderzweige physikalischer und chemischer Forschung, welche sich mit dem Studium der Kolloidgebilde beschäftigen, kaum in einer Richtung zu einem Abschluß geführt haben, und da eben gegenwärtig die theoretischen Vorstellungen über die Natur der Kolloide verschiedenartiger sind als jemals vorher.

Die Tatsache jedoch, daß die Literatur über dieses Gebiet besonders in den letzten Jahren ungemein stark angewachsen ist, und daß die Kolloidforschung neuerdings ein ungemein vielseitiges theoretisches und auch praktisches Interesse gewinnt,[1] veranlaßte mich zu dem Versuche, unsere wichtigsten Kenntnisse über den Kolloidzustand, seine besonderen Eigenschaften und seine Theorie übersichtlich zusammenzufassen.

Unmittelbaren Anlaß gab hierzu zunächst eine Anregung des Herrn Dr. THEODOR KÖRNER, damals in Freiberg (Sachsen), der die Bearbeitung des Bandes: „Die Kolloide und ihre Bedeutung" für dieses Handbuch übernommen hatte und mir den Vorschlag machte, hierfür den theoretischen Teil dieses Gebietes zu behandeln, während er selbst die Ausarbeitung des praktischen Teiles übernehmen wollte.

Da jedoch der Genannte zurzeit, als meine Arbeit beinahe vollendet vorlag, durch eine unerwartet rasche Änderung seiner Berufsstellung, die ihn nach Hinterindien führte, wohl vorläufig an der Bearbeitung des praktischen Teiles verhindert wurde, habe ich, besonders auch mit Rücksicht darauf, daß sich die praktische Bedeutung der Wissenschaft von den Kolloiden gegenwärtig noch gar nicht übersehen läßt, den theoretischen Teil abgeschlossen und lege ihn hiermit den Fachgenossen vor.

Für die Darstellung eines Gebietes, dessen Erforschung nach den meisten Richtungen hin noch im vollen Flusse ist und über dessen Beurteilung, wie bereits bemerkt, vielfach die divergierendsten Ansichten bestehen, konnte, um ein annähernd umfassendes Bild unseres Wissens zu geben, im allgemeinen nur der Vorgang einer völlig objektiven Zusammenfassung der einzelnen Forschungsergebnisse in Frage kommen. Insbesondere mußten z. B. die verschiedenen, gegenwärtig vertretenen Theorien des Kolloidzustandes, da hierüber eine endgültige Entscheidung tatsächlich noch aussteht, nebeneinander in einer Form gebracht werden, die eine allgemeine Prüfung jeder dieser Vorstellungen ermöglicht.

[1] Neuerdings unternimmt es die seit Juli 1906 erscheinende „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide" (zuerst von R. DITMAR, jetzt von WOLFGANG OSTWALD herausgegeben), das Material über dieses Gebiet zu sammeln.

Immerhin konnte jedoch darauf verzichtet werden, solche Arbeiten zu berücksichtigen, die für das zu bietende Gesamtbild unerheblich schienen. In dieser Auswahl und in mancher kritischen Bemerkung kam wohl auch die subjektive Beurteilung des Gebietes zur Geltung.

Daher mag es wohl möglich sein, daß von mancher Seite eine oder die andere Arbeit, die erheblicheres Interesse zu bieten scheint, vermißt wird. Denn ich habe keineswegs beabsichtigt alles einzubegreifen, was über Kolloide veröffentlicht wurde, sondern nur zu zeigen, in welchen Richtungen sich die Arbeit überhaupt bewegt hat und welches Gesamtbild diese Summe von Forschertätigkeit uns heute über das Gebiet der Kolloide in theoretischer Hinsicht etwa zu bieten vermag. So soll denn auch, was ich ausdrücklich hervorheben möchte, der erste, die Herstellung kolloidaler Lösungen betreffende Hauptabschnitt meiner Arbeit nicht etwa alle Methoden umfassen, welche jemals zu diesem Zwecke in Vorschlag gebracht wurden, sondern lediglich die wichtigsten und kennzeichnendsten Verfahren enthalten, welche gewisse Schlüsse auf die später erörterten Eigenschaften dieser Gebilde zu ziehen gestatten. Dies kommt schon in der knappen, mehr übersichtlichen Form des bezeichneten Abschnittes zum Ausdruck.

Meine Arbeit war gegen Mitte des Jahres 1906 im Manuskript abgeschlossen; soweit es möglich war, habe ich jedoch während des Druckes die seit diesem Zeitpunkt bis etwa Juli dieses Jahres erschienenen einschlägigen Arbeiten, sofern deren Inhalt wesentliche Ergebnisse gefördert hat, berücksichtigt. Insbesondere wurde die Darstellung, da aus den oben bezeichneten Gründen die ausführliche Bearbeitung eines besonderen praktischen Teiles vorderhand unterblieben ist, durch einige Hinweise auf die Bedeutung der Kolloidforschung für gewisse praktische Fragen (Färbetheorie, Abwässerreinigung usw.) ergänzt.

Die gebrauchten Abkürzungen entsprechen den allgemein üblichen und sind hinsichtlich weniger bekannten Zeitschriften und anderen Quellenmaterials so ausführlich, daß von einer näheren Erklärung wohl abgesehen werden kann.

Schließlich habe ich zu bemerken, daß Herr Dr. Theodor Körner das Kapitel „Die Quellungserscheinungen" (p. 98—111), welches in sein engeres Arbeitsgebiet fällt, zu meiner Arbeit beigetragen hat.

Nicht zuletzt gedenke ich mit aufrichtigem Danke der Förderung, welche Herr Prof. Dr. G. Bredig meiner Arbeit durch mannigfache Anregung sowie durch Überlassung von Originalliteratur angedeihen ließ. Diese Förderung, sowie auch die Unterstützung seitens engerer Fachgenossen durch Zuwendung von einschlägigen Sonderabdrücken war mir umso wertvoller, als mir an dem Orte meiner gegenwärtigen Tätigkeit keine öffentliche Bibliothek zur Verfügung steht.

Mit dem Wunsche, meine Arbeit möge dazu beitragen, das Studium des überaus wichtigen und interessanten Sondergebietes der Kolloide zu erleichtern und zu fördern, übergebe ich sie der Öffentlichkeit, nicht ohne an die engeren Fachgenossen die Bitte zu richten, mich durch Mitteilung wünschenswert scheinender Ergänzungen zu unterstützen.

Fürstenwalde an der Spree, im September 1907.

Arthur Müller.

Inhaltsübersicht.

Unter kolloidalen Lösungen versteht man im allgemeinen flüssige Gebilde, he makroskopisch homogen erscheinen, durch bestimmte physikalische Vor-e oder Eigenschaften jedoch Anzeichen einer Inhomogenität erkennen lassen. zählen hierher die Lösungen hochmolekularer Verbindungen (vor allem jene Eiweißkörper); ferner anorganische Stoffe, welche durch bestimmte Vorgänge inem flüssigen Medium, in dem sie sonst unlöslich sind, so fein verteilt zur scheidung gelangen, daß das entstehende Gebilde ein homogenes Aussehen igt (z. B. die sogen. kolloidalen Metallösungen).

Unter Kolloiden im weiteren Sinne versteht man ferner gewisse feste oder feste Mischungen von Flüssigkeiten mit festen Stoffen, also jene Gebilde, welche h Ausfällung des scheinbar gelösten Stoffes aus kolloidalen Lösungen ent-en (z. B. das aus Albuminlösung durch Zusatz einer Säure ausfallende Coa-m); ferner gewisse organbildende, meist quellbare Gebilde (Zellulose, Glutin, tin usw.); endlich starre Medien, die eine feste Substanz in feiner Verteilung alten (z. B. das Goldrubinglas).

Es war Th. Graham,[1] der bei seinen Untersuchungen über die Diffusion Lösungen zuerst auf charakteristische Unterschiede zwischen bestimmten Gruppen Lösungen hinwies. Er fand nämlich, daß Lösungen von Leim, Eiweiß und l. nicht fähig sind, durch eine tierische Membran in reines Wasser zu dif-lieren und beobachtete weiterhin, daß eine Lösung von Kieselsäure, welche largestellt hatte, dasselbe Verhalten zeigte. Lösungen von Salzen diffundieren egen bekanntlich sehr rasch durch eine tierische Membran und Graham iien diese Verschiedenheit bei der Diffusion so auffällig, daß er hiernach Klassen von Stoffen unterschied: Die leicht diffundierenden, den kristalli-nden Salzen analogen bezeichnete er als Kristalloide, die nicht diffun-nden nach der in diese Gruppe zählenden Lösung des Leims als Kolloide.

Seine Beobachtungen gingen aber noch weiter; er fand, daß eine Lösung Kieselsäure bei Zusatz von Säure eine ähnliche Ausflockung zeigte, wie eine ißlösung. Zur Charakterisierung dieser verschiedenen Zustände des Kolloids ichnete er die Lösung als Sol, den durch Fällung entstandenen Körper als

Im weiteren Verlauf seiner Forschungen[2] fand er dann, daß nicht nur ser befähigt sei, derartige Lösungen zu bilden, sondern daß auch Alkohol, ol, sogar Schwefelsäure die Rolle des flüssigen Mediums übernehmen können. diesem Umstande Ausdruck zu geben, bezeichnete er die Gebilde je nach enthaltenen Flüssigkeit als Hydrosole, Alkogele usw.

Seitdem Graham seine für dieses Gebiet grundlegenden Untersuchungen ffentlicht hat, haben sich zahlreiche Forscher damit beschäftigt, kolloidale ngen, speziell solche anorganischer Verbindungen herzustellen und lange ehe begann, über das Wesen dieser Gebilde Aufschluß zu erlangen, war man in age, eine Reihe unlöslicher Stoffe in „pseudogelöstem" Zustande zu erhalten.

Da die Methoden der Herstellung vielfach interessante Anhaltspunkte zur Beur-ig der kolloidalen Lösungen bieten, sollen zunächst die wichtigsten bisher bekannten ganischen Kolloide, nach der Art der Bereitung angeordnet, genannt werden.

[1] Ann. **121.** 1—77. 1862. — [2] Ann. de Chim. et de Phys. (4) **3.** 127. 1864.

Darstellungsmethoden anorganischer Kolloide

1. Durch chemische Reaktionen in Lösungen.

Die einfachsten Vorgänge zur Abscheidung kolloidaler Substanzen beruh auf chemischen Wechselzersetzungen, die sich nach folgenden von E. JORDI angedeuteten schematischen Gleichungen:

$$MeX + NaOH = MeOH + NaX \text{ für Metallhydroxyde,}$$
$$MeX + H_2S = MeS + H_2X \text{ für Metallsulfide,}$$
$$NaR + HX = HR + NaX \text{ für Säuren,}$$

vollziehen. Es entsteht also im allgemeinen ein Gemenge von Kolloid (MeOl MeS, HR) und Kristalloid (NaX, H_2X), so daß eine Entfernung des letzteren zu Zwecke der Reindarstellung des Kolloids erforderlich wird. Dieselbe läßt si durch verschiedene Mittel erzielen.

Es sei hier übrigens auf die neueren, insbesondere von E. JORDIS ve tretenen Anschauungen hingewiesen, denen zufolge kolloidale Sole sich übe haupt nicht völlig frei von fremden Bestandteilen herstellen lassen, sondern gera geringen Mengen von Elektrolyten und anderen Fremdstoffen ihre Existenz u Stabilität verdanken. Bei weitgehender Entfernung der enthaltenen Fremdsto werden tatsächlich anorganische Sole vielfach instabiler und flocken hierdu unter Umständen sogar aus. Diesen Ansichten gemäß sollen die Herstellun methoden für anorganische Sole gar nicht darauf hinzielen, tatsächlich „rei Sole" zu gewinnen, vielmehr lediglich darauf möglichst „gereinigte, stab Sole" zu erzielen, denen die Hauptmenge der Fremdstoffe, nicht aber die ringe für ihre Existenz nötige letzte Menge derselben entzogen wurde.

a) Chemische Reaktionen, welche elektrolytfreies Kolloid ergeben.

Der einfachste Fall ist es, durch entsprechende Wahl des chemischen V ganges den in kolloidaler Form entstehenden Stoff ohne weiteres als rei Hydrosol zu erhalten. Dieses Verfahren, das naturgemäß nur in verhältnismä wenigen Fällen zum Ziele führt, wurde bei der Gewinnung folgende Hydros verwendet:

Kieselsäure (durch Verseifung von Kieselsäuremethylester, E. GRIMAU durch Zersetzung von SiS_2 mit Wasser, FRÉMY[4]).

Ferrihydroxyd (durch Verseifung von Ferriäthylat, E. GRIMAUX[5]).

Schwefelarsen und Schwefelantimon (durch Fällung elektrolytfreier Lösun von As_2O_3, resp. Sb_2O_3 mit H_2S, H. SCHULZE[6]).

[1] Vergl. hierüber A. LOTTERMOSER, Über anorganische Kolloide. Stuttgart. 1901 [2] Sitzungsber. d. phys.-med. Soc. Erlangen. **36.** 49. 1904. — [3] C. rend. **98.** 1434—1 1884. — [4] Ann. Chim. phys. (3) **38.** 314. — [5] C. rend. **98.** 105—107. 1884. — [6] J. *Chem.* (2) **25.** 431—452. 1882; **27.** 320—322. 1883.

Zinksulfid, Indiumsulfid (durch Einleiten von H_2S in Wasser, in dem die gewaschenen Hydroxyde suspendiert sind, C. WINSSINGER [1]).
Selen (aus $SO_2 + SeO_2$, H. SCHULZE [2]).
Tellurdisulfid, Tellurtrisulfid, Selendisulfid, A. GUTBIER [3]).
Baryumsulfat, Baryumphospat und andere gelatinöse Erdalkaliverbindungen (aus methylalkoholischer Baryumoxydlösung mit den entsprechenden Säuren, C. NEUBERG und E. NEIMANN [4]).

b) Durch Auswaschen der Elektrolyte aus dem Niederschlage.

In vielen Fällen genügt ein längeres Auswaschen des kolloidalen Niederschlages auf dem Filter, um die Kristalloide zu entfernen. Es ist eine wohlbekannte Tatsache, daß gewisse Niederschläge, nachdem sie rein gewaschen sind, durch die Poren des Filters gehen, indem sie kolloidal werden. Die Vorschrift des Analytikers, diese Niederschläge mit elektrolythaltigem Wasser zu waschen, bezwecken es, diese Entstehung von Hydrosol zu verhindern. Es sei hier bemerkt, daß manche analytische Lehrbücher diese Erscheinung irrtümlich einer Wiederauflösung durch Oxydation zuschreiben.

Zur Reingewinnung von Hydrosolen wurde dieses Verfahren in folgenden Fällen benützt:

Kieselsäure (H. KÜHN [5]),
Ferrosulfid (L. T. WRIGHT [6]),
Kupfersulfid (W. SPRING und G. DE BOECK [7]),
Quecksilbersulfid, Zinksulfid (C. WINSSINGER [8]),
Wolfram (H. SCHULZE [9]),
Silber (E. A. SCHNEIDER [10]),
Molybdänhydroxyd (W. MUTHMANN [11]),
Manganhydroxyd (W. SPRING und G. DE BOECK [12]),

c) Durch Dialyse.

Wie oben gezeigt wurde, diffundieren Salze durch eine Membran, Kolloide jedoch nicht oder nur sehr viel langsamer. Bei der Osmose eines Gemenges von Kolloid und Kristalloid mittels einer tierischen Membran gegen reines Wasser diffundiert das Kristalloid; falls das Wasser genügend oft ausgewechselt wird, ist bei längerer Dauer des Vorganges die Trennung so vollständig, daß das reine Kolloid im Dialysator zurückbleibt.

Nach dieser Methode wurden folgende Hydrosole in reinem Zustande gewonnen:

Kieselsäure, Ferrihydroxyd, Chromhydroxyd, Titanhydroxyd, Zinnsäure, Wolframsäure, Molybdänsäure, Ferrocyankupfer, Berlinerblau (T. GRAHAM [13]).

Wolframsulfid, Molybdänsulfid, Platinsulfid, Goldsulfid, Palladiumsulfid, Silbersulfid, Thalliumsulfid, Bleisulfid, Eisensulfid, Nickelsulfid, Kobaltsulfid, Wismutsulfid (C. WINSSINGER [14]).

Auroaurisulfid, Aurosulfid (E. A. SCHNEIDER [15]).

[1] Bull. Soc. chim. Paris. **49.** 452—457. 1888. — [2] J. pr. Chem. (2) **32.** 390—407. 1885. — [3] Z. anorg. Ch. **32.** 106—107, 292—294. 1902. — [4] Biochem. Zeitschr. **1.** 166—176. 1906. — [5] J. pr. Chem. (1) **59.** 1—6. 1853. — [6] Journ. Chem. Soc. **43.** 156. 1883. — [7] Bull. Soc. chim. Paris. (2) **48.** 165—170. 1887. — [8] Bull. Soc. chim. Paris. (2) **49.** 452—457. 1888. — [9] J. pr. Chem. (2) **32.** 390—407. 1885. — [10] Ber. **25.** 1281—1284. 1892. — [11] Ber. **20.** 983—990. 1887. — [12] Bull. Soc. chim. Paris. (2) **48.** 170—172. 1887. — [13] Ann. **121.** 1—77. 1862; Ann. de Chim. et de Phys. (4) **3.** 127. 1864. — [14] l. c. — [15] Ber. **24.** 2241—2247. 1891.

2. Durch Hydrolyse.

Spaltung eines Salzes in wässeriger Lösung unter Mitwirkung der Ionen des Wassers tritt bekanntlich in wässerigen Lösungen von Salzen schwacher Basen mit starken Säuren, ferner umgekehrt bei solchen von schwachen Säuren mit starken Basen, oder endlich bei Salzen von schwachen Säuren mit schwachen Basen auf. Ein bekanntes Beispiel für den zuerst genannten Fall ist das Ferrichlorid, dessen verdünnte Lösungen stark sauer reagieren. Es vollzieht sich nämlich unter dem Einflusse der elektrolytisch dissoziierten Wasseranteile eine Spaltung nach folgendem Schema:

$$[Fe^{\cdots} + 3\,Cl'] + 3\,[H^{\cdot} + OH'] \rightleftarrows Fe(OH)_3 + 3\,H^{\cdot} + 3\,Cl' \quad .$$

Infolge des Überschusses an H-Ion reagiert die Lösung sauer. Das entstehende Hydroxyd fällt hierbei zunächst nicht unlöslich aus, sondern bleibt durch Vermittlung der vorhandenen H-Ionen kolloidal in Lösung. Auf diesem Umstande beruht die Verwendung der hydrolytischen Spaltung von Salzlösungen zur Herstellung kolloidaler Lösungen von Metalloxydhydraten.

Zu bemerken ist, daß die Spaltung mit steigender Temperatur und Verdünnung zunimmt.

a) Dissoziation der Salze organischer Säuren.

Besonders starke hydrolytische Spaltung zeigen vielfach die Acetate. Die entstehende freie Essigsäure kann, da sie leicht flüchtig ist, durch Wegkochen oder auch durch Dialyse entfernt werden.

Auf diesem Wege wurden folgende Hydrosole hergestellt:

Eisenoxydhydrat. — Durch Kochen von Ferriacetatlösung (L. PÉAN DE ST. GILLES [1]); durch Dialyse von Ferriacetatlösung (GRAHAM,[2] B. REINITZER [3]);

Aluminiumoxydhydrat. — Durch Kochen von Aluminiumacetatlösung (W. CRUM [4]);

Chromoxydhydrat. — Durch Dialyse von Chromacetatlösung (B. REINITZER [5]);

Zirkoniumhydroxyd. — Durch Dialyse von Zirkoniumacetatlösung (A. ROSENHEIM und J. HERTZMANN [6]).

Hierher zählt wohl auch die Herstellung von kolloidalem Kupferhydroxyd durch Hydrolyse von Kupfersuccinimid (H. LEY [7]).

b) Hydrolytische Dissoziation von Nitraten.

SCHEURER-KESTNER [8] erhielt durch Erhitzen von Eisennitratlösung im geschlossenen Rohr bei 100° ein „lösliches Eisenhydroxyd", also wohl die durch Hydrolyse des Salzes abgespaltene kolloidale Modifikation.

Durch längere Dialyse der Lösungen von Nitraten gegen reines Wasser gelang es W. BILTZ,[9] die gesamte Säure bis auf geringe Anteile hydrolytisch abzuspalten, so daß die reinen Hydrosole zurückblieben. Auf diesem Wege wurden folgende kolloidalen Lösungen erhalten:

Wismuthydroxyd, Chromhydroxyd, Zinnsäure, Zirkoniumhydroxyd, Thoriumhydroxyd, Cerihydroxyd, Ferrihydroxyd.

Endlich stellte A. MÜLLER [10] fest, daß durch wiederholtes Eindampfen der hydrolytisch stark gespaltenen Lösung von Zirkoniumnitrat ein stabiles Sol des Zirkoniumhydroxyds zurückbleibt.

[1] J. prakt. Ch. (1) **66**. 137. 1855. — [2] Ann. **121**. 1—77. 1862. — [3] M. f. Ch. **3**. 249—265. 1882. — [4] Ann. **89**. 156—181. 1854. — [5] Mon. f. Chem. **3**. 249—[illegible] 1882. — [6] Ber. **40**. 810—814. 1907. — [7] Ber. **38**. 2199—2205. 1905. — [8] Ann. ch. [illegible] *(3)* **57**. *231. 1859*. — [9] Ber. **35**. 4431—4438. 1902. — [10] Z. anorg. Ch. **52**. 316—[illegible] 1907

c) Hydrolytische Dissoziation von Chloriden.

Wie bereits oben erwähnt wurde, vollzieht sich in Ferrichloridlösungen starke hydrolytische Spaltung, wobei das Hydroxyd entsteht, welches ohne weiteres kolloidal gelöst bleibt. Dieser Vorgang ist schon seit langer Zeit bekannt; bereits DEBRAY[1] erhielt durch Erhitzen von Eisenchloridlösung eine opalisierende, durch NaCl fällbare Lösung. F. W. KRECKE[2] studierte eingehend die Dissoziation von säurefreier Ferrichloridlösung und fand, daß schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei Erwärmung auf 100° hierbei kolloidales Eisenoxydhydrat entsteht. Der Vorgang verläuft bei um so niedrigerer Temperatur, je verdünnter die Lösung ist. Bei Lösungen, die mehr als 4 % $FeCl_3$ enthalten, vereinigen sich die Dissoziationsprodukte in der Kälte wieder, Lösungen mit weniger als 1 % bleiben dauernd dissoziiert.

In neuerer Zeit haben ANTONY und GIGLIO[3] gefunden, daß bei einer Verdünnung von 1 : 125000 eine Lösung von Eisenchlorid innerhalb 24 Stunden vollständig zu kolloidalem Eisenhydroxyd und Salzsäure hydrolysiert ist. H. M. GOODWIN[4] faßt den Vorgang der Hydrolyse von Eisenchloridlösungen als einen zeitlich und nur allmählich verlaufenden Prozeß auf, in dessen Verlauf gleichzeitig elektrolytische Dissoziationserscheinungen auftreten.

Zur Herstellung von kolloidalen Lösungen wird die hydrolytische Spaltung verdünnter Ferrichloridlösung meist mit der Auflösung von gefälltem Ferrihydroxyd durch zugefügte Chloridlösung (also wohl durch deren hydrolytisch abgespaltene H-Ionen) kombiniert. Die Tatsache, daß eine Eisenchloridlösung große Mengen von Eisenhydroxyd auflöst, ohne ihre saure Reaktion ganz zu verlieren, ist längst bekannt. Die derartig entstehenden, vielfach als „lösliche basische Eisenchloride“ bezeichneten Produkte,[5] sind nichts anderes als größtenteils kolloidale Lösungen von Ferrihydroxyd. Denn eine derartige Lösung befindet sich in demselben Zustande wie eine in weit vorgeschrittener hydrolytischer Dissoziation befindliche Lösung von Eisenchlorid, der etwa durch Dialyse die Hauptmenge der Salzsäure entzogen wurde.

In diesem Zusammenhange sind auch manche Angaben über die Darstellung kolloidaler Metallhydroxydsole erklärlich. T. GRAHAM[6] sättigte zum Beispiel Eisenchloridlösung mit gefälltem Eisenhydroxyd oder mit Ammonkarbonat solange sich der Niederschlag noch löste, verdünnte die Lösung und unterwarf sie einer möglichst weitgehenden Dialyse. Es ergab sich eine Lösung, die auf 98,5 Teile Hydroxyd noch 1,5 Teile Salzsäure enthielt.

L. MAGNIER DE LA SOURCE[7] setzte die Dialyse möglichst lange fort und erhielt schließlich ein Präparat von der Zusammensetzung $116 Fe_2O_3 : 2 FeCl_3$. Auch A. SABANEJEWS[8] Versuche ergaben, daß die vollständig dialysierten Lösungen noch immer Chlor im Verhältnis $2 FeCl_3 : 16—40 Fe_2(OH)_6$ enthielten.

Auch die Herstellung des offizinellen Liquor Ferri oxydati dialysati beruht auf der Auflösung von gefälltem Eisenhydroxyd in der möglichst geringen Menge Salzsäure und darauffolgender Dialyse.

Die in jüngster Zeit von H. SCHWEIKERT[9] angegebene Methode zur Herstellung einer Lösung von kolloidalem Eisenhydroxyd beruht im wesentlichen auf vorsichtiger Ausfällung des Hydrogels durch Sodalösung, Entfernung der Elektrolyte und Wiederauflösung des Gels durch wenig Eisenchloridlösung.

Analoge Vorgänge wurden auch in anderen Fällen zur Herstellung von

[1] C. rend. **68.** 913. 1869. — [2] J. prakt. Ch. (2) **3.** 286—306. 1871. — [3] Gazz. chim. ital. **25.** II. 1. 1895. — [4] Z. phys. Ch. **21.** 4. 1896. — [5] Literatur hierüber vergl. DAMMER, Handbuch der anorganischen Chemie. III. 314. — [6] C. rend. **59.** 174. 1864. — [7] C. rend. **90.** 1352. 1880. — [8] Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1889. 515—525. — [9] D.R.P. 173773 vom 8. VII. 1904; Chem. Ztg. **31.** 16—18. 1907.

Hydrosolen verwendet, indem der ausgefällte Hydroxydniederschlag durch zugefügte Lösung hydrolytisch gespaltener Salze zu einem kolloidalen Sol zerteilt wurde. So erhielt GRAHAM[1] in ähnlicher Weise, wie oben für Ferrihydroxyd angegeben wurde, die Hydrosole von Aluminiumhydroxyd und Chromhydroxyd. E. A. SCHNEIDER[2] gelangte durch Hinzufügung von Zinnchlorürlösung zu Zinnsäure und darauffolgende Dialyse zu einem Zinnsäurehydrosol; ferner durch Behandlung von gefälltem Ferrihydroxyd mit Aluminiumchloridlösung zu kolloidal gelöstem Eisenoxydhydrat.

Wie R. RUER[3] zeigte, sind die wässerigen Lösungen des Zirkoniumoxychlorids stark hydrolytisch dissoziiert, so daß es durch Dialyse derartiger Lösungen gelang, nach kurzer Zeit ein Hydrosol des Zirkoniumhydroxyds zu erhalten, das auf 0,667 g ZrO_2 noch 0,0048 g Cl enthielt.

Andere, teilweise dieser Gruppe beizuordnende Methoden sind später gelegentlich der auf Peptisation der Gele beruhenden Verfahren erörtert (p. 8). Die in letzter Linie besprochenen Methoden könnten an sich ebenfalls als Peptisationsvorgänge des ausgefällten Hydroxydgels durch die zugefügte Salzlösung aufgefaßt werden. Andererseits besitzen diese Methoden eine gewisse Ähnlichkeit mit den späterhin unter mechanischer Auflockerung (Anätzung, p. 10) erwähnten Vorgängen, da es sich gewissermaßen so wie dort um eine Zerteilung der Gelsubstanz durch partielle Lösung handelt. Auf diesen Zusammenhang sei hier beiläufig hingewiesen.

3. Reduktionsprozesse zur Herstellung von Edelmetallsolen.

Führt man chemische Reaktionen, bei denen aus Salzlösungen der Edelmetalle die Metalle selbst ausgeschieden werden — also meist Reduktionsprozesse — unter bestimmten Bedingungen durch, so gelingt es in vielen Fällen, die Hydrosole der betreffenden Edelmetalle zu erhalten. Verunreinigende Elektrolytanteile können durch Auswaschen oder Dialyse entfernt werden.

Folgende Darstellungsmethoden für Metallhydrosole beruhen auf derartigen Reduktionsvorgängen:

Silber. — Mittels zitronensaurer Salze (WÖHLER,[4] W. MUTHMANN,[5] M. CAREY LEA[6]); Weinsäure (O. VAN DER PFORDTEN,[7] M. CAREY LEA[6]); Ferrosulfat (M. CAREY LEA,[6] A. J. A. PRANGE,[8] E. A. SCHNEIDER[9]); Pyrogallol (F. HENRICH[10]); höherwertigen Phenolen (L. GARBOWSKI[11]); Hydrazinhydrat (A. GUTBIER[12]).

Quecksilber. — Mittels Zinnchlorür (A. LOTTERMOSER[13]); hydroschwefliger Säure (J. MEYER[14]); Pyrogallussäure (F. HENRICH[10]).

Gold. — Mittels Phosphor (FARADAY[15]); Formaldehyd (R. ZSIGMONDY[16]); hydroschwefliger Säure (J. MEYER,[14] O. BRUNCK[17]); Acetylen (J. C. BLAKE[18]); Hydrazin (A. GUTBIER[19]); Hydroxylamin (A. GUTBIER[20]); Phenylhydrazin (A. GUTBIER und F. RESENSCHECK[21]); Brenzkatechin (F. HENRICH[10]); Akroleïn (N. CASTARO[22]); Kohlenoxyd (J. DONAU[23]); durch den Pilz Aspergillus oryzae (L. VANINO und F. HARTL[24]); mittels ätherischer Öle Terpentinöl, Rosmarinöl usw. (L. VANINO und F. HARTL[25]).

---

[1] C. rend. **59.** 174. 1864. — [2] Z. anorg. Ch. **5.** 82. (1894) — [3] Z. anorg. Ch. **43.** 282—303. 1905. — [4] Ann. **30.** 1. 1839. — [5] Ber. **20.** 983—990. 1887. — [6] Sill. Am. Journ. (3) **37.** 476—491; **38.** 47—50. 1889. — [7] Ber. **20.** 1458—1474. 1887. — [8] Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **9.** 121—133. 1890. — [9] Ber. **25.** 1281—1284. 1892. — [10] Ber. **36.** 609—616. 1903. — [11] Ber. **36.** 1215—1220. 1903. — [12] Z. anorg. Ch. **32.** 347—356. 1902. — [13] J. prakt. Ch. (2) **57.** 484—487. 1898; „Anorganische Kolloide", p. 54. — [14] Z. anorg. Ch. **34.** 43—61. 1903. — [15] Philos. Mag. (4) **14.** 401—417, 512—539. 1857. — [16] Ann. **301.** 29—54. 1898. — [17] Ann. **327.** 240—250. 1903. — [18] Sill. Am. Journ. (4) **16.** 381—385. 1903. — [19] Z. anorg. Ch. **31.** 448—450. 1902. — [20] Z. anorg. Ch. **32.** 347—356. 1902. — [21] Z. anorg. Ch. **39.** 112—114. 1904. — [22] Z. anorg. Ch. **41.** 126—131. 1904. — [23] Mon. f. Chem. **26.** 525—530. 1905. — [24] Ber. **37.** 3620—3623. 1904. — [25] Ber. **39.** 1696—1700. 1906.

Platin. — Durch Formaldehyd (A. LOTTERMOSER [1]); Hydrazinhydrat (A. GUTBIER [2]); Brenzkatechin (F. HENRICH [3]); Akroleïn (N. CASTARO [4]); zweiwertige Phenole (L. GARBOWSKI [5]).

Rhodium. — Durch Formaldehyd (A. LOTTERMOSER [1]).

Palladium und **Osmium.** — Durch Akroleïn (N. CASTARO [4]); Kohlenoxyd (J. DONAU [6]).

4. Durch Verwendung von Schutzkolloiden.

Lösungen gewisser organischer Kolloide haben die Fähigkeit, zu Hydrosolen anorganischer Stoffe zugesetzt die Ausfällung der letzteren durch Elektrolyte wesentlich zurückzuhalten. R. ZSIGMONDY [7] bezeichnet diese Wirkung des organischen Kolloids als Schutzwirkung auf die Teilchen des Hydrosols und fand zunächst, daß verschiedene organische Kolloide in der Intensität ihrer Schutzwirkung wesentlich differieren. Als besonders wirksames Schutzkolloid erweist sich der Leim; d. h., fügt man z. B. ganz minimale Mengen einer Leimlösung zu Goldhydrosol, das sonst durch Spuren zugefügter Kochsalzlösung sofort einen Farbenwechsel von rot in blau zeigt, so tritt in dem nunmehrigen Gemenge auch durch Zufügung größerer Mengen von Kochsalzlösung keinerlei Veränderung ein. Es ist also ersichtlich, daß der Zusatz eines Schutzkolloids das sonst sehr empfindliche Sol wesentlich unempfindlicher und daher haltbarer macht. Hat man daher nach irgend einer Methode ein Hydrosol gewonnen und Sorge dafür getragen, daß bei der Entstehung ein Schutzkolloid zugegen war, so ist nicht mehr die völlige Entfernung der Elektrolyte nötig, da das Schutzkolloid deren ausfällende Wirkung abschwächt. Hierauf beruht die Anwendung der Schutzwirkung zur Herstellung anorganischer Hydrosole, die sich in zahlreichen Fällen bewährt hat.

Nach dem betreffenden Schutzkolloid angeordnet, sind die wichtigsten hierauf basierenden Verfahren folgende:

Gelatine als Schutzkolloid. — Hydrosole von Gold, Silber (mittels Formaldehyd), Halogensilber (A. LOTTERMOSER [8]); Silberchromat, Metallsulfide (C. A. LOBRY DE BRUYN [9]); Schwermetallsulfide wie ZnS, CoS, MnS usw. (J. HAUSMANN [10]).

Gummi als Schutzkolloid. — Hydrosole von Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium, Osmium (durch Reduktion mit Hydrazinhydrat, A. GUTBIER und G. HOFMEIER [11]).

Wasserglas als Schutzkolloid. — Hydrosole von Gold und Silber (durch Reduktion mittels Formaldehyd, KÜSPERT [12]).

Dextrin als Schutzkolloid. — Hydrosol von Silber (Reduktion durch das Schutzkolloid selbst, M. CAREY LEA [13]).

Eieralbumin als Schutzkolloid. — Hydrosol von Quecksilber, Silber (durch Reduktion mittels Formaldehyd, Traubenzucker, A. LOTTERMOSER [14]).

Alkalische Abbauprodukte von Eieralbumin und Kasein (Natriumsalze der sogen. Lysalbinsäure und Protalbinsäure). — Hydrosole von Kupfer-, Silber-, Quecksilber-, Kobalt-, Nickeloxyd (C. PAAL [15]); von Silber,

[1] „Anorganische Kolloide". p. 33. — [2] Z. anorg. Ch. **32.** 347—356. 1902. — [3] Ber. **36.** 609—616. 1603. — [4] Z. anorg. Ch. **41.** 126—131. 1904. — [5] Ber. **36.** 1215—1220. 1903. — [6] Mon. f. Chem. **27.** 71—74. 1906. — [7] Z. analyt. Ch. **40.** 697—719. 1902. — [8] A. LOTTERMOSER, „Anorganische Kolloide". p. 50, 64. — [9] Ber. **35.** 3079—3082. 1902. — [10] Z. anorg. Ch. **40.** 110—145. 1904. — [11] J. prakt. Ch. (2) **71.** 358—365, 452—457. 1905. — [12] Ber. **35.** 2815—2816, 4066—4070. 1902. — [13] Sill. Am. Journ. (3) **41.** 482—489. 1891. — [14] J. prakt. Ch. (2) **71.** 296—304. 1905. — [15] Ber. **35.** 2206—2218, 2219—2223. 1902; vergl. auch O. DOPFER, „Zur Kenntnis der kolloidalen Metalle". Diss. Ulm. 1901.

Gold (C. Paal [1]); Selen, Tellur (C. Paal und H. Koch [2]); Platin, Palladium
Reduktion mit Hydrazin), Iridium (durch Reduktion mittels Natriuman
(C. Paal und C. Amberger [3]); Halogensilber, Silberphosphat usw. (C. Paa
F. Voss [4]); Wismuthoxyd (Kalle & Co. [5]); kolloidaler Schwefel (von Hey
Hydrosol des Indigo (R. Möhlau und M. R. Zimmermann [7]) u. a.

Stärke als Schutzkolloid. — Hydrosol des Silbers (mittels For
hyd); der Halogensilbersalze (A. Lottermoser [8]).

5. Durch Peptisation der Gele.

Manche Gele haben die Eigenschaft, mit ganz geringen Mengen eine
trolyten sich zu verflüssigen und ein Sol zu bilden. Schon T. Graham
beobachtet, daß ein Teil NaOH, in 10000 Teilen Wasser gelöst, befäh
200 Teile Kieselsäure bei 100° in einer Stunde zu verflüssigen, und daß
auch gelatinöse Zinnsäure in das Sol verwandelt. Die Gele der Toner
Eisenoxyds und der Titansäure werden durch geringe Mengen Salzsäu
flüssigt. Da diese Auflösung des Gels gewisse Analogie mit der tierisch
gestion zeigt, bezeichnete Graham den Vorgang als Peptisation der G

In ähnlicher Weise stellte ferner R. Zsigmondy [10] aus Zinnchlorürlös
Zinnsäurehydrogel dar, welches sich nach gutem Auswaschen mittels
Ammoniak in das entsprechende Sol verwandeln ließ.

Zu dieser Gruppe kann vielleicht auch die von E. Prost [11] zur Dar
des Schwefelkadmiumhydrosols angegebene Methode gezählt werden; sie
darauf, daß gefälltes und ausgewaschenes Kadmiumsulfid, welches in Wass
geschlämmt und dann mit Schwefelwasserstoff behandelt wird, allmählich
Hydrosol übergeht.

In neuerer Zeit stellte A. Müller [12] durch Wiederauflösung von re
gewaschenem Thoriumhydroxydgel in wenig Thoriumnitratlösung das H
des Thoriumhydroxyds, in ähnlicher Weise [13] auch jenes des Zirkoniumhyd
her. Auf die Analogie der eben genannten Verfahren mit denjenigen,
oben (p. 5) zur Herstellung von kolloidal gelöstem Eisenhydroxyd besc
wurden, sei beiläufig hingewiesen.

Komplexe Lösungen der Hydroxyde.

Obgleich die anschließend zu erörternden Tatsachen prinzipiell r
Peptisation nicht zusammenhängen, sollen sie an dieser Stelle eingefügt w
Es mögen unter dieser Gruppe alle jene Lösungen von Metallhydr
zusammengefaßt werden, welche vielfach als Lösungen komplexer Verbin
aufgefaßt wurden und die, wie sich neuerdings herausstellt, oftmals Hy
des betreffenden Hydroxyds, allerdings in einer eigenartigen, durch Elel
kaum ausfallenden Modifikation enthalten. Hierher gehören insbesonde
Lösungen von Metallhydroxyden in Alkalilaugen.

W. Herz und H. W. Fischer [14] hatten zunächst die Anschauung ve
daß das in Laugen gelöste Chromhydroxyd kolloidal gelöst sei, was
Fällungsversuche sowie durch die Tatsache erwiesen wurde, daß die Le

[1] Ber. **35.** 2224—2236. 1902. — [2] Ber. **38.** 526—546. 1905. — [3] Ber. **37.** 12
1904; **38.** 1388—1394. 1905. — [4] Ber. **37.** 3862—3881. 1904. — [5] D.R.P. 16466;
172683. 1906. — [6] D.R.P. 164664. 1905. — [7] Z. f. Farben- und Textilch. **2.**
1903. — [8] J. prakt. Ch. (2) **71.** 296—304. 1905. — [9] Ann. Phys. (2) **123.** 529—54
— [10] Ann. **301.** 391—387. 1898. — [11] Bull. Acad. des sciences Bruxelles. (3) **14.** 31
— [12] Ber. **39.** 2857—2859. 1906. — [13] Z. anorg. Ch. **52.** 316—324. 1907. — [14] Z
Ch. **31.** 352. 1902.

keit der Lösung durch Ausfällung des $Cr(OH)_3$ nach dem Erwärmen nicht verändert wurde. — KREMANN [1] behauptete allerdings auf Grund von Dialysatorversuchen, daß die alkalischen Chromhydroxydlösungen ein Chromit enthielten, doch schreiben HERZ und FISCHER dieses Ergebnis den diffundierenden Chromschwefelsäuren zu.

W. HERZ [2] fand durch Dialysatorversuche, daß Zinn und Antimon immer, Zink und Beryllium unter Umständen mit Alkalien wahre komplexe Salze bilden. Gewöhnlich ist Zinkhydroxyd in Ätzalkalien, wie übrigens schon HANTZSCH [3] gefunden hatte, kolloidal gelöst. Die Lösungen von Hydroxyden in Ammoniak sind jedoch, wie auch neuerdings W. BONSDORFF [4] ausführlich dargelegt hat, typische komplexe Elektrolyte.

W. H. FISCHER, [5] der weiterhin diese Verhältnisse ausführlich untersuchte, fand in bezug auf das Verhalten von Chromhydroxyd und Kupferhydroxyd, die in Lauge gelöst sind, sowie von Eisen- und Tonerdehydroxyd, die in den entsprechenden Chloridlösungen aufgelöst wurden, daß die Hauptmenge der Hydrate in derartigen Gebilden kolloidal gelöst sei. Dabei ist die Fähigkeit, teilweise zugleich als komplexes Salz in Lösung zu bleiben, nicht ausgeschlossen. Auffällig ist, wie schon erwähnt, die Unempfindlichkeit derartiger Kolloide gegen Elektrolytzusatz, ja ein Säure- resp. Basezusatz begünstigt sogar die Bildung des Kolloids aus dem unlöslichen Hydroxyd. FISCHER bezeichnet in diesen Fällen die kolloidbildende Säure oder Base als Kolloidalisator und betrachtet den ganzen Prozeß als zeitlichen Vorgang einer Bildung von Salz zwischen Hydroxyd und Kolloidalisator, Hydrolyse dieses Salzes unter Bildung des Hydroxydsols und schließlich Übergang zum Hydrogel.

C. TUBANDT [6] fand ferner, daß die blaue Lösung des Kobaltoxyduls in Laugen nicht als Komplex $Co - (OK)_2$, wie DONATH [7] annimmt, sondern kolloidal gelöst sei.

Bemerkenswert ist endlich, daß verschiedene organische Substanzen die Fähigkeit besitzen, die kolloidbildende Wirkung der Alkalien auch in solchen Fällen zur Geltung zu bringen, wo sonst eine Lösung des Metallhydroxyds in der Alkalilauge nicht eintritt.

So fand schon E. GRIMAUX, [8] daß Eisenchlorid mit Ätzkali und Glyzerin ein Kolloid bilde. A. MÜLLER [9] beschreibt kolloidale Lösungen von Aluminium-, Chrom-, Cer-, Neodymhydroxyd, die aus glyzerinhaltigen Salzlösungen mittels Ammoniak erhalten wurden.

Es scheint jedoch, daß in diesen Fällen das Medium eine ähnliche Wirkung ausübt, wie die Schutzkolloide, denn C. A. LOBRY DE BRUYN [10] ist es gelungen, in Rohrzuckerlösungen Silberchromat, Chlorsilber und Schwefel in kolloidaler Verteilung zur Ausscheidung zu bringen.

6. Durch chemische Umsetzung eines andern Sols.

Zinnsulfid. — Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Zinnsäurehydrosol (E. A. SCHNEIDER [11]);

Silber. — Durch Reduktion des primär entstehenden Silberoxydhydrosols (C. A. LOBRY DE BRUYN, [12] A. LOTTERMOSER [13]);

Halogensilber. — Durch Einwirkung von Halogenen (z. B. reduzierbare

[1] Z. anorg. Ch. **33.** 87. 1902. — [2] Z. anorg. Ch. **31.** 454—457; **32.** 357—358. 1902. — [3] Z. anorg. Ch. **30.** 289—324. 1902. — [4] Z. anorg. Ch. **41.** 132—192. 1904. — [5] Z. anorg. Ch. **40.** 39—53. 1904. — [6] Z. anorg. Ch. **45.** 368—373. 1905. — [7] Mon. f. Chem. **14.** 93. 1893. — [8] C. rend. **98.** 1434—1437, 1485—1488. 1884. — [9] Z. anorg. Ch. **43.** 320—325. 1905. — [10] Ber. **35.** 3079—3082. 1902. — [11] Z. anorg. Ch. **5.** 80—83. 1894. — [12] Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **19.** 251—258. 1900. — [13] J. prakt. Ch. (2) **71.** 296—304. 1905.

Metallchloride) auf Silberhydrosol (A. LOTTERMOSER und E. VON MEYER,[1] A. LOTTERMOSER[2]);

Kupferoxyd. — Durch Oxydation des Kupferhydrosols an der Luft (A. LOTTERMOSER,[3] C. PAAL und W. LEUZE[4]);

Kupfer. — Durch Reduktion von Kupferoxydsol mittels Hydrazinhydrat (C. PAAL und W. LEUZE).

7. Durch mechanische Auflockerung des festen Stoffes mittels partieller Lösung.

In manchen Fällen ist es gelungen, durch Behandlung der festen Substanz mit einem lösenden Agens die erstere „anzuätzen", das heißt den ungelösten Rest so aufzulockern, daß er sich sodann in reinem Wasser zu einem Hydrosol suspendieren läßt.

Folgende Beispiele erläutern diesen Vorgang:

Thorhydroxyd. — Durch Behandeln von reinem Thoroxyd mit Säuren, der Rückstand gibt mit Wasser das Hydrosol (P. T. CLEVE[5]);

Ferrihydrat. — Durch Anätzen von gefälltem Ferrihydroxyd mit Aluminiumchlorid (E. A. SCHNEIDER[6]);

Ferrosulfid. — Durch Anätzen von gefälltem Ferrosulfid mit Cyankalium (L. T. WRIGHT[7]);

Vanadinpentoxyd. — Durch Behandeln von Vanadinpentoxyd mit Salzsäure, der Rückstand löst sich zum Hydrosol (W. BILTZ[8]);

Zirkonium. — Durch Anätzen von Zirkoniumnitrid (resp. Magnesium-Zirkonium) mit Salzsäure (E. WEDEKIND[9]);

Chrom, Mangan, Molybdän, Uran, Wolfram, Vanadin, Tantal, Niob, Titan, Bor, Silicium, Thorium, Zirkonium, Platin, Osmium und Iridium. — Durch längere Behandlung der vorher mechanisch feinst zerteilten Stoffe mit chemischen Reagentien sauren und alkalischen Charakters (H. KUŽEL[10]).

8. Durch elektrische Zerstäubung.

Von älteren Arbeiten über die Herstellung fein verteilter Metallschichten durch elektrische Zerstäubung ausgehend, hat G. BREDIG[11] ein eigenartiges Verfahren entdeckt, welches ermöglicht, durch elektrische Kathodenzerstäubung von Metalldrähten unter Wasser im Lichtbogen bei Einhaltung geeigneter Versuchsbedingungen eine Reihe kolloidaler, reiner Sole zu erhalten.

Dieses Verfahren wird so durchgeführt, daß man in gekühltes, reines Wasser Elektroden einsetzt, welche aus dem betreffenden, zu zerstäubenden Metall in Drahtform bestehen. Dann läßt man unter Wasser zwischen den Elektroden einen kleinen Lichtbogen entstehen, dabei gehen von der Kathode Wolken von feinverteilter Substanz aus, die sich ohne weiteres in der Flüssigkeit zu einem Sol verteilen.

Die Methode ermöglicht es, die meisten Edelmetalle zu Hydrosolen zu zerstäuben; in jüngster Zeit konnten mittels einer Verbesserung der Methode durch THE SVEDBERG auf diesem Wege auch Sole von Metalloiden und durch Zer-

[1] J. prakt. Ch. (2) **56.** 247. 1897; **57.** 543. 1898. — [2] J. prakt. Ch. (2) **68.** 341, 361. 1903. — [3] J. prakt. Ch. (2) **59.** 492. 1899. — [4] Ber. **39.** 1550—1557. 1906. — [5] Bull. Soc. chim. Paris (2) **21.** 116. 1874. — [6] Ann. **257.** 372—380. 1890. — [7] Journ. Chem. Soc. **43.** 156. 1883. — [8] Ber. **37.** 1098. 1904. — [9] Z. anorg. Ch. **45.** 385—395. 1905; es ist übrigens fraglich, ob hier tatsächlich ein Sol des elementaren Zirkoniums entsteht. — [10] D.R.P. Anmeldung. 12 g K 30900 vom 12. Dezember 1905. — [11] Z. f. angew. Ch. 1898. 951—954; Z. f. Elektr. **4.** 514—515. 1898; „Anorganische Fermente". Leipzig. 1901 (daselbst *p. 22—24* die ältere Literatur über elektrische Zerstäubung).

ıbung in organischen Flüssigkeiten selbst Organosole der Leichtmetalle eren werden.

Es wurden folgende kolloidale Lösungen derartig hergestellt:

Metalle: Gold, Platin, Palladium, Iridium, Silber (G. BREDIG[1]), Kadmium (G. BREDIG[2]).

Aluminium, Zink, Quecksilber, Kupfer, Eisen, Nickel, Wismut, Kobalt (F. EHRENHAFT,[3] J. BILLITZER[4]).

Natrium, Kalium, Lithium, Rubidium, Cäsium; Calcium, Strontium, Baryum, Magnesium, Zink, Kupfer, Thallium, Lanthan, Cer, Zinn, Arsen, Antimon, Wismut, Vanadin, Tantal, Chrom, Mangan, Molybdän, Wolfram, Uran; (durch Zerstäubung in organischen Flüssigkeiten, Äthyläther, Isobutylalkohol usw. als Organosole, T. SVEDBERG[5]).

Ietalloide: Kohlenstoff, Silicium, Schwefel, Phosphor (T. SVEDBERG[6]).

Auch bei der der Elektrolyse mit Gleichstrom tritt unter gewissen Umden, wie G. BREDIG und F. HABER[7] gezeigt haben, eine Zerstäubung von allkathoden zu einem fein verteilten Pulver dar. Derartige elektrolytische stäubungserscheinungen, die besonders energisch bei Anwendung alkalischer ungen und bei Kathoden aus Blei, Quecksilber, Zinn, ROSEs Metall, Wismut, llium, Arsen und Antimon auftraten, sind prinzipiell von der oben beschrieen Zerstäubung im Lichtbogen verschieden.

In neuerer Zeit ist es E. MÜLLER und R. LUCAS[8] gelungen, durch solche hodenzerstäubung bei der Elektrolyse kolloidales Tellur zu erhalten; in ähner Weise gelangten E. MÜLLER und R. NOWAKOWSKI[9] zu kolloidalen Solen Selens und Schwefels.

Organische Kolloide.

Eine sehr große Anzahl organischer Verbindungen besitzt im gelösten Zude kolloidale Eigenschaften. Es zählen hierher die meisten jener hochmoleren Verbindungen, welche den tierischen und pflanzlichen Organismus aufen, vor allem also die Eiweißstoffe und höheren Kohlenhydrate. Diese ache, verbunden mit den spezifischen Eigenschaften des Kolloidalzustandes ingt das hohe Interesse, welches Physiologie und Biologie an den Ergebnissen Kolloidforschung tragen.

Von den anderen zahlreichen organischen Kolloidstoffen seien erwähnt: bstoffe, viele Farbstoffe, Cellulosederivate (Nitrocellulose, Acetylcellulose), Alydharz, Kautschuk usw.

[1] l. c. — [2] Z. phys. Ch. **32.** 127—128. 1900. — [3] Ber. **35.** 1929—1935. 1902. — [4] ien. Anz. **39.** 241—243. 1902. — [5] Ber. **38.** 3616—3620. 1905; **39.** 1705—1714. . — [6] Ber. **39.** 1713. 1906. — [7] Ber. **31.** 1741—2752. 1898; Z. f. Elektr. **6.** 40. . — [8] Z. f. Elektr. **11.** 521—525. 1905. — [9] Ber. **38.** 3779—3781. 1905.

Eigenschaften der kolloidalen Lösungen.

Die große Wesenverschiedenheit der Stoffe, welche sich im kolloidal gelösten Zustand befinden, bedingt es, daß nicht alle derartigen Gebilde dieselben scharf ausgeprägten Eigenschaften zeigen. In vielen Fällen lassen sich allerdings alle typischen Erscheinungen deutlich erkennen; manchmal sind jedoch einige hiervon nicht zu verfolgen, ohne daß deswegen dem betreffenden Gebilde der Solcharakter abgesprochen werden könnte.

1. Diffusion.

Wie schon erwähnt wurde, hat GRAHAM das Verhalten der Kolloide bei der Diffusion als fundamental verschieden von jenem der Krystalloide bezeichnet und eben diese Tatsache zur scharfen Unterscheidung dieser beiden Körperklassen als geeignet betrachtet.

Indes haben schon Untersuchungen von H. LEPLAY[1] gezeigt, daß unter Umständen Kolloide mit Kristalloiden gemischt diffundieren können und neuerdings hat W. MEYER[2] gefunden, daß Kieselsäuresol und kolloidale Wolframsäure mit Kochsalzlösung in beträchtlicher Menge durch die Membran des Dialysators gehen. Ebenso diffundiert nach EYKMANNS[3] Angaben Leimlösung in Agar-Agargallerte. Es erscheint daher die Annahme berechtigt, daß es sich nicht um fundamentale, scharfe Unterschiede des Diffusionsvermögens, sondern nur um große Differenzen in der Diffusionsgeschwindigkeit handelt.

Während nun kolloidale Lösungen durch gelartige Substanzen (Gallerten, Membranen usw.) sehr schwierig diffundieren, verläuft die Diffusion von Kristalloiden in derartige Medien beinahe ebenso, wie in reines Wasser.

Schon GRAHAM[4] hatte beobachtet, daß Kochsalz in steifen Gallerten von Agar, Stärkekleister und Leim beinahe ebenso rasch diffundiert, wie in Wasser. — H. DE VRIES[5] fand, daß Kaliumchromat in vierprozentiger Gelatine etwas langsamer diffundiert, als in Wasser.

Ausführlich untersuchte A. F. VOIGTLÄNDER[6] die Diffusion verschiedener Salze in Agargallerte. Es zeigte sich, daß für die Diffusion bei konstanter Konzentration und Temperatur in bezug auf das Verhältnis eingetretener Mengen nach verschiedenen Zeitabschnitten das FICKsche Gesetz sich als vollständig gültig erwies. Wurde nach Verlauf von z Minuten die diffundierte Menge a mg (SO_4, HCl, NaCl oder Oxalsäure) gefunden, so ergab sich die Gesetzmäßigkeit, daß der Wert $\frac{a\sqrt{60}}{\sqrt{z}}$ = [illegible] für jeweils konstante Temperatur und Konzentration konstant war. Ferner zeigte es sich, daß für verschiedene Konzentrationen der

[1] [illegible] 188[illegible]. — [2] „Zur Kenntnis einiger anorganischer Kolloidsubstanzen." Diss. [illegible] — [3] [illegible] f. Bakteriol. 29. 841. — [4] l. c. — [5] [illegible] 1884 [illegible] — [6] „Über Diffusion in Agargallerte." Diss. Leipzig. 1889; Z. phys. Ch. 3. [illegible] 1889.

Agargallerte die Diffusionsgeschwindigkeit dieselbe war und annähernd denselben Wert hatte, wie jene für reines Wasser. Durch Erhöhung der Temperatur wuchs die eingetretene Salzmenge in linearem Verhältnis.

Etwas bestimmtere Vorstellungen über die Diffusion von Salzlösungen in kolloidalen Medien ergeben neuere Versuche von H. BECHHOLD und J. ZIEGLER.[1] Diese Forschungen zeigten zunächst, daß Gelatine- und Agargallerte je nach ihrer Konzentration den Diffusionsweg von Elektrolyten (Lösungen von NaCl und Na_2SO_4) und von Nichtelektrolyten (Saft der roten Rübe, Methylenblaulösung) ganz erheblich vermindern. Die Diffusionswege in 5prozentiger Gelatine sind in allen Fällen, zuweilen bis um 60 % größer, als jene in 20 % Gelatine. Dieses Ergebnis schränkt also die Angaben der oben erwähnten Arbeiten VOIGTLÄNDERS u. a. auf gewisse Grenzen ein.

In zweiter Linie wurde gefunden, daß Gallerten, welche Natriumsulfat sowie solche, die gewisse Nichtelektrolyte (Traubenzucker, Glycerin, Alkohol) enthielten, gelöste Stoffe weitaus langsamer diffundieren ließen, als reine Gallerten derselben Konzentration. Die angegebenen Stoffe wirken also gewissermaßen verzögernd auf die Diffusion. Im Gegensatz hierzu wirkt ein Harnstoffgehalt begünstigend auf die Durchlässigkeit von Gelatine- und Agargallerten.

Differenzen in der Diffusionsgeschwindigkeit verschiedener Salzlösungen durch Gallerten desselben Gehaltes sind also nicht allein auf leichtere Diffusionsfähigkeit der betreffenden Salzlösung sondern auf Beeinflussungen der Durchlässigkeit des kolloidalen Mediums durch das diffundierende Salz zurückzuführen.

Die Tatsache, daß Gallerten und gelartige Gebilde nur schwierig die Diffusion anderer Kolloide gestatten, während sie Salzlösungen relativ leicht diffundieren lassen, ist für die physiologische Bedeutung der Kolloidsubstanzen von höchster Wichtigkeit, da der gesamte Stoffaustausch im Organismus durch Diffusion in kolloidalen Medien erfolgt.

2. Osmotischer Druck.

Mit der geringen Diffusionsfähigkeit der kolloidalen Lösungen hängt wohl auch der geringe osmotische Druck dieser Substanzen zusammen.

W. PFEFFER[2] hat gefunden, daß Gummi- und Leimlösungen nur ganz minimale osmotische Drucke aufweisen, denen für Gelatine ein annäherndes Molekulargewicht von 5000 entsprechen würde.

G. TAMMANN[3] stellte ferner fest, daß die Dampfspannung des Wassers selbst durch Zusatz ansehnlicher Mengen von Gelatine oder Gummi nur ganz unwesentlich vermindert wird.

Späterhin wurde vielfach versucht, durch Bestimmung des osmotischen Druckes selbst oder der relativen Dampfdruckerniedrigung und der Gefrierpunktserhöhung Molekulargewichtsbestimmungen kolloidal gelöster Stoffe durchzuführen.

J. H. GLADSTONE und W. HILBERT[4] ermittelten mittels der Gefrierpunktsmethode die Molekulargewichte von Gummi, Karamel und Eisenhydroxyd. Ebenso erhielten H. T. BROWN und G. H. MORRIS[5] Angaben über Inulin, Stärke, Maltodextrin und Arabinsäure, wobei insbesondere das letztere Resultat mit dem von der Theorie geforderten gute Übereinstimmung zeigte. SABANEJEW[6] führte nach der RAOULTschen Methode mit gutem Erfolge Molekulargewichtsbestimmungen von kolloidaler Molybdänsäure, Wolframsäure, Gallussäure und

---

[1] Z. phys. Ch. **56.** 105—121. 1906. — [2] „Osmotische Untersuchungen". Leipzig. 1877. — [3] Mém. de l'Acad. de St. Pétersb. (7) **35.** 169—341. 1887; Z. phys. Ch. **2.** 42—47. 1888. — [4] Philos. Mag. (5) **28.** 38—42. 1889. — [5] Journ. Chem. Soc. **53.** 610—621. 1888; **54.** 462—474. 1889. — [6] Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **21.** I. 515—525; **22.** I. 102—107. 1890.

Glykogen durch, wobei sich recht befriedigende Übereinstimmung mit den den empirischen Formeln errechneten Zahlen zeigte. N. N. LJUBAVIN[1] mittelte die Gefrierpunktsdepression kolloidaler Kieselsäure. C. E. LINEBAR bestimmte den osmotischen Druck einer Dextrinlösung, woraus sich so das Molekulargewicht zu 1083 [$7\,C_6H_{10}O_5$] berechnete; das für kollo Molybdänsäure auf demselben Wege erhaltene Resultat stimmte zufällig sehi nähernd auch mit dem siebenfachen Werte des theoretischen überein. H. FRIE THAL[3] ermittelte auf kryoskopischem Wege das Molekulargewicht der lösli Stärke. — W. MEYER[4] ermittelte die Gefrierpunktsdepressionen bei kolloi Kieselsäure, Wolframsäure und Molybdänsäure; es zeigte sich, daß bei gröl Konzentrationen des Kolloids der Wert der Gefrierpunktserniedrigung, hi auch das berechnete Molekulargewicht wächst.

E. PATERNO[5] fand, daß Gallussäure und Gerbstoff den Gefrierpunk Wassers kaum erniedrigen, während deren Lösung in Eisessig eine dem norr Molekulargewicht entsprechende Depression zeigt. Da die wässerige Lö kolloidal ist, schließt er, daß das RAOULTsche Gesetz für Kolloide überl nicht gilt, da das Wasser in ihnen nicht als Lösungsmittel, sondern als Quell mittel wirkt. — T. KÖRNER und P. DÜLLBERG[6] konnten bei verschiec Pflanzengerbstoffen dieses Ergebnis bestätigen.

Vielfach wurden weiterhin Versuche angestellt, das Molekulargewicht Eiweißkörpern aus dem osmotischen Druck ihrer Lösungen zu ermitteln. S stimmten A. SABANEJEW und N. ALEXANDROW[7] die Gefrierpunktsdepression Eiweißlösung; sie ergab das Molekulargewicht zu 14700. — ST. BUGARSKY L. LIEBERMANN[8] führten dieselbe Arbeit für Eieralbumin durch, beobach jedoch die Vorsicht, die Gefrierpunktsdepression der durch Wasser extrahierl Anteile der Asche in Abzug zu bringen; es ergab sich der Wert 6400, de dem auf anderen Wege von BLUM und W. VAUBEL[9] zu 6542 gefundenen auffallend gut übereinstimmt.

Die Frage, ob solchen Messungen so minimaler Temperaturintervalle haupt ein Wert beizulegen sei und ob nicht die geringen Anteile von V reinigungen, welche in anorganischen und organischen Kolloidlösungen selte fehlen pflegen, genügen, um diese minimalen Siedepunktserhöhungen oder frierpunktsdepressionen zu verursachen, wurde öfters aufgeworfen und dami Wert der Molekulargewichtsbestimmungen bei Kolloidlösungen überhaupt in gestellt.

So fand C. LÜDEKING,[10] daß eine 40prozentige Gummilösung bei nicht, wie F. GUTHRIE[11] angab, bei 99,8°, daß ferner eine 50prozentige Gel lösung bei 99,8° siedet. — Die Angaben E. PATERNOS wurden bereits erw — N. PAPPADA[12] zeigte, daß ein Wolframsäuresol mit 1,25% WO_3 nicht geringste Gefrierpunktsdepression zeigte. Ähnlich konnten S. E. LINDER H. PICTON[13] bei den Hydrosolen des Arsensulfids und Quecksilbersulfids, A. TERMOSER[14] beim Zinnsäuresol nicht die geringste Änderung von Gefrier- Siedepunkt gegenüber dem des reinen Wassers finden.

G. MALFITANO und MICHEL[15] stellten endlich in jüngster Zeit fest, die Gefrierpunktsdepressionen von kolloidalen Ferrihydrochloridlösungen (

[1] Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **21.** I. 397—407. 1889. — [2] Sill. Am. Journ. (416—425. 1892. — [3] Centr. Bl. f. Physiol. **12.** 849—850. 1899. — [4] „Zur Kenntnis anorganischer Kolloidsubstanzen." Diss. Halberstadt. 1897. — [5] Gazz. chim. ital. **19.** 684. Z. phys. Ch. **4.** 457—461. 1889. — [6] D. Gerb. Ztg. **47.** 1904. — [7] Journ. d. russ. chem. Ges. **23.** I. 7—19. 1891. — [8] PFLÜGERS Arch. **72.** 51—74. 1898. — [9] J. prak (2) **56.** 394. 1897; **57.** 365. 1898. — [10] Ann. Phys. (3) **35.** 552—557. 1888. — [11] Mag. (5) **2.** 211—225. 1876. — [12] Gazz. chim. ital. **32.** II. 22—28. 1902. — [13] Chem. Soc. **61.** 114—136. 1892. — [14] „Anorganische Kolloide." p. 74. — [15] C. rend. *1141—1143. 1907.*

Hydrolyse von Eisenchloridlösung und darauffolgende Dialyse erhaltene Sole des Ferrioxydhydrats (cf. p. 5) stets sehr klein und unsicher sind, so daß dem Kolloid nach der kryoskopischen Methode kein sicheres Molekulargewicht zugeschrieben werden kann.

Betrachtet man die kolloidalen Lösungen als äußerst feine Suspensionen, so ist es völlig erklärlich, daß diese Gebilde keinen osmotischen Druck besitzen. Falls sich ein solcher zeigt, würde er auf Verunreinigungen sowie auf andere Umstände zurückzuführen sein, deren Theorie späterhin erörtert wird.

Die meiste Wahrscheinlichkeit hatten noch die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen der Lösungen von Eiweißstoffen für sich, wenn man annahm, daß derartige Gebilde in gewisser Beziehung sich wie wahre Lösungen verhielten, also das VANT HOFFsche Gesetz befolgen. Doch hat neuerdings E. W. REID[1] gefunden, daß durch sorgfältiges Waschen ausgefällter oder auskristallisierter genuiner Eiweißkörper Lösungen erhalten wurden, welche keinen osmotischen Druck mehr gaben. Nach Ansicht dieses Forschers, die also die Einwände bezüglich anderer kolloidaler Lösungen bestätigt, verursachen enthaltene fremde Substanzen oder Abbauprodukte der Eiweißstoffe einen etwa auftretenden osmotischen Druck.

3. Optische Erscheinungen.

a) Makroskopische Eigenschaften.

Während die Hydrosole in vielen Fällen dem freien Auge völlig klar und homogen erscheinen, läßt sich in manchen anderen im durchgehenden Licht eine Trübung beobachten, welche auf eine Inhomogenität des Gebildes schließen läßt.

Schon FARADAY[2] hatte beobachtet, daß die von ihm hergestellte Goldlösung trüb aussah, wenn er Sonnenlicht, das mittels einer Linse konzentriert war, durchsandte und schloß daraus, daß die Goldteile nicht gelöst, sondern in Wasser suspendiert seien.

Bei manchen Hydrosolen (z. B. Arsensulfid, Antimonsulfid) zeigt sich scheinbar Fluoreszenz; daß es sich nicht um eine solche, sondern um diffuse Zerstreuung des Lichts durch die kleinen Teilchen der kolloidalen Lösung handelt geht daraus hervor, daß das durch fluoreszierende echte Lösungen (wie z. B. von Chininsulfat) tretende Licht unpolarisiert ist, während es sich bei Hydrosolen als polarisiert erweist, was weiter unten ausführlicher dargelegt wird.

Ähnliche diffuse Zerstreuung eines eintretenden Lichtbündels beobachteten S. E. LINDER und K. PICTON[3] bei Ferrihydroxydsol, G. BREDIG[4] bei Goldlösung.

Nach den Ausführungen ZSIGMONDYS[5] hängt das Sichtbarwerden einer Trübung von dem relativen Verhältnis des Brechungsexponenten und der Dispersion des Mediums einerseits und des verteilten Körpers andererseits ab. Je näher sich diese liegen, umso weniger Licht werden die Teilchen abbeugen und desto größer werden sie daher sein müssen, um durch trübes Aussehen des Sols schon makroskopisch eine Inhomogenität erkennen zu lassen.

b) Mikroskopische Untersuchungen.

Es lag, als sich gewichtige Gründe für die Annahme ergaben, daß die Hydrosole kleine Teilchen in feinster Verteilung enthalten, nahe, sich des Mikroskops zur Beobachtung dieser Teilchen zu bedienen. Schon H. SCHULZE[6] hatte

[1] Journ. of Physiology. **31.** 438—63. 1904. — [2] Philos. Mag. (4) **14.** 401—417, 512—539. 1857. — [3] Journ. Chem. Soc. **67.** 63. 1895. — [4] „Anorganische Fermente.“ p. 27. — [5] „Zur Erkenntnis der Kolloide.“ p. 123. — [6] Journ. pr. Chem. (2) **25.** 431—452. 1882.

das Hydrosol des Schwefelarsens mikroskopisch untersucht, konnte aber keinerl feste Teilchen entdecken; zu demselben Resultat gelangte R. Zsigmondy[1] be der Untersuchung der nach seinem Verfahren hergestellten kolloidalen Goldlösun und auch G. Bredig und Swingle[2] konnten bei 2250facher Vergrößerung, be der man Teilchen von der Größe 0,14 μ hätte sehen können, in dem durc Zerstäubung hergestellten Goldhydrosol keine Goldteile erkennen.

Dagegen vermochte H, Picton[3] bei 1000 facher Vergrößerung die Teilchen von kolloidalem Quecksilbersulfid und Arsensulfid unter dem Mikroskop zu beobachten; bei Antimonsulfidsol konnten jedoch keine festen Teile entdeckt werden.

c) Der Tyndallsche Versuch.

Ein äußerst empfindlicher Nachweis für die Inhomogenität eines Mediums beruht darauf, daß ein durch dasselbe gesandter Lichtstrahl infolge zahlreicher Reflexionen an den heterogenen Teilchen diffus zerstreut und polarisiert wird. Diese Tatsache wurde zuerst von Tyndall[4] bei der Untersuchung von äußerst fein in einer Wolke verteilter flüssiger Materie, dann auch bei der von Staub und Rauch erfüllten Stadtluft beobachtet, indem sich der durchtretende Lichtstrahl bei der Untersuchung mittels eines Nicols als polarisiert erwies und zwar, wie dieser Forscher fand, am stärksten in einer Ebene, die senkrecht zu der Fortpflanzungsrichtung des Strahles steht.

Diese Erscheinung zeigt sich auch bei flüssigen Gebilden mit makroskopisch nicht sichtbarer Inhomogenität, tritt also bei den kolloidalen Lösungen auf, während die gewöhnlichen Kristalloidlösungen den durchtretenden Lichtstrahl nicht polarisieren, also „optisch leer" sind.

Die Theorie dieses Vorganges wurde durch Lord Rayleigh[5] festgestellt Fällt eine Welle natürlichen Lichtes in ein Medium, in welchem isolierende Kugeln verteilt sind, deren Dimensionen verschwindend klein gegen die Wellenlängen des Lichtes sind, so wird das Licht zerstreut und in allen Punkten de durch das Zentrum der Kugel senkrecht zum einfallenden Strahl gelegenen Ebene vollständig polarisiert, wobei die bevorzugte Schwingungsrichtung senkrecht zun Primärstrahle ist. Wie ferner Soret[6] bewiesen hat, ist die Polarisation nu bei einmal diffus zerstreutem Licht total, während bei mehrfacher Zerstreuun an anderen Kugeln durch die Komponenten des sekundär zerstreuten Lichte die Totalität der Polarisation verhindert wird.

Da die getrübten Medien ihre Inhomogenität durch diesen einfachen Versuch deutlich erkennen lassen, war es naheliegend, die kolloidalen Lösungen, be welchen die makroskopische und auch mikroskopische Prüfung auf Heterogenitä versagte, mittels dieses empfindlichen Mittels hierauf zu prüfen, und tatsächlic haben zahlreiche Arbeiten das Gelingen des Tyndallschen Versuches bei Kolloiden erwiesen. So beobachteten H. Picton und S. E. Linder,[7] daß alle Metalsulfidsole, ferner die kolloidalen Lösungen von Ferrihydroxyd, Aluminiumhydroxy und Kieselsäure sowie auch Stärke, Zellulose und Kongorot in Lösung das Tyndallsche Phänomen zeigen. G. Bredig[8] stellte dasselbe bezüglich der durc Zerstäubung gewonnenen Sole von Gold, Platin und Silber fest. T. Körner beobachtete es bei Gerbstofflösungen (Quebrachoextrakt).

A. J. A. Prange[10] konnte hingegen bei der Untersuchung des durch kolloida

[1] Ann. **301.** 29—54. 1898. — [2] „Anorganische Fermente." p. 27. — [3] Journ. Che Soc. **61.** 137—147. 1892. — [4] Cambridge Phil. Soc. Proc. 1869. II. 136—140; Proc. R Soc. London. **17.** 223—233. 1869; Proc. Roy. Inst. **6.** 365—376. 1871. — [5] Phil. Mag. **41.** 270—288, 447—454. 1871; (5) **12.** 81. 1881. — [6] Arch. de sciences Genève. **20.** 4 1888. — [7] Journ. Chem. Soc. **61.** 148—172. 1892. — [8] Z. angew. Ch. 1898. 951; „A organische Fermente." p. 27. — [9] Unveröffentlichte Privatmitteilung. — [10] Rec. Trav. chi Pays-Bas. **9.** 121—133. 1890.

Silberlösung tretenden Lichtstrahles keine Polarisation feststellen. Dieses widersprechende Resultat erklärten K. STOECKL und L. VANINO [1] folgendermaßen. Wenn das Teilchen, an welchen das Licht reflektiert wird, metallisch ist, so tritt nicht lineare, sondern elliptische Polarisation auf und falls sich die Vibrationsellipse sehr dem Kreise nähert, so zeigen sich beim Drehen des analysierenden Nicols nur sehr geringe oder gar keine Helligkeitsunterschiede, so daß es den Anschein hat, als sei das Licht gar nicht polarisiert. STOECKL und VANINO konnten auch dieser Theorie entsprechend beim Silbersol elliptische Polarisation des Lichtes wahrnehmen.

Die große Empfindlichkeit des TYNDALLschen Experimentes läßt jedoch dem Bedenken Raum, ob Medien, die keine feinen Teilchen einschließen und Kristalloidlösungen tatsächlich „optisch leer" sind, denn nur in diesem Falle ist die diffuse Zerstreuung und Polarisation des Lichtes durch kolloidale Lösungen beweiskräftig für die Heterogenität dieser Gebilde.

Nun hatte A. LALLEMAND [2] beobachtet, daß ein Lichtbündel, welches durch sorgfältigst destillierte Flüssigkeiten gesandt wurde (z. B. Wasser, Salzsäure, Schwefelkohlenstoff, Kohlenwasserstoffe), in diesen Medien stets sichtbar ist, also schwach diffus zerstreut wird und J. L. SORET,[3] welcher diese Arbeiten verfolgte, schrieb den feinen Teilchen, welche trotz sorgfältigster Reinigung in den Flüssigkeiten vorhanden sind, diesen Einfluß zu, indem er betonte, wie schwer, wenn nicht beinahe unmöglich, die Herstellung von absolut teilchenfreiem Wasser sei.

W. SPRING [4] stellte zunächst fest, daß weder durch sorgfältige Destillation, noch durch Filtration optisch leere Flüssigkeiten erzielt werden können und daß eine vollständige Klärung nur durch Niederreißung der feinen Teilchen mittels eines in der Flüssigkeit entstehenden Niederschlages bei vollkommenem Ausschluß der Luft (also in einem geschlossenen Gefäße) bewirkt werden könne. Als solche Niederschläge wurden mit Erfolg die Hydroxyde von Eisen, Aluminium und Zink verwendet, welche aus zugefügten verdünnten Lösungen der Chloride durch die äquivalente Menge Kalilauge ausgefällt wurden, oder noch besser die Hydrogele dieser Hydroxyde, welche aus zugesetztem Sol durch Elektrolytwirkung ausfallen. Die über dem Koagulum stehende Flüssigkeit ist nach völligem Absatz desselben tatsächlich optisch leer.

Auf Grund dieser Ergebnisse, daß Medien, welche den intensiven Lichtstrahl nicht diffus zerstreuen, nur durch derartige sorgfältige Reinigung erhalten werden können, haben verschiedene Forscher dem Gelingen des TYNDALL-Versuches die Beweiskraft für Inhomogenität der kolloidalen Lösungen überhaupt abgesprochen. Nach ZSIGMONDY [5] können schon ganz geringe Mengen verunreinigender Körper Polarisation des Lichtstrahles bewirken; auch KONOWALOW [6] nimmt an, daß der überall vorhandene feinste Staub die diffuse Zerstreuung in Hydrosolen verursache.

Die Fortsetzung der Experimentaluntersuchungen SPRINGS [7] haben jedoch weitere wichtige Einblicke in das Gebiet der Erscheinungen beim Durchgang des Lichtes durch Lösungen ergeben. Es zeigte sich, daß die Lösungen von Alkali- und Erdalkalisalzen tatsächlich optisch leer sind, während die neutralen Lösungen der Salze des Aluminiums, Chroms, Eisens, Kupfers, Quecksilbers und Bleis und zwar speziell die der Chloride stets diffuse Lichtzerstreuung zeigen. Der Grund hierfür muß darin liegen, daß durch Hydrolyse ein Hydrosol des betreffenden Hydroxyds entsteht, welches die Inhomogenität verursacht, was daraus hervorgeht, daß bei Zusetzung einer geringen Menge freier Säure die Zerstreuung des Lichtes verschwindet. Weiter wurden die bekannteren kolloidalen Lösungen (Sulfide, Hydr-

[1] Z. phys. Ch. **30.** 98—112. 1899. — [2] C. rend. **69.** 189. 1869. — [3] C. rend. **69.** 92. 1869. — [4] Bull. Acad. roy. Belg. (3) **37.** 174—191. 1899. — [5] Z. phys. Chem. **33.** —73. 1900. — [6] Ann. Phys. (4) **10.** 360—392. 1903; **12.** 1160—1164. 1903. — [7] Bull. Acad. roy. Belg. (3) **37.** 300—315. 1899.

oxyde, Kiesel- und Molybdänsäure, Stärke, Farbstoffe) geprüft und die Resulta von PICTON und LINDER bestätigt. Interessant ist es, daß die wäßrige Lösu von Tannin sich als trübes Medium erwies, während die Lösung in Eisessig ein ganz unbedeutenden Lichtkegel zeigte, was mit den Schlüssen, die aus den E gebnissen der Molekulargewichtsbestimmungen bei diesen Lösungen gezogen werd konnten (vgl. p. 14), völlig übereinstimmt.

Geht man von den Vorstellungen aus, welche aus den verschieden Molekulargewichtsbestimmungen in kolloidalen Lösungen entstehen, daß die kolloid gelösten Körper, falls sie dem RAOULTschen Gesetze folgen, Molekularkomple oder große Moleküle enthalten, so bietet sich die Frage, ob das Licht nic auch an derartigen sehr großen Komplexen oder Molekülen reflektiert und diff zerstreut werden könne, ebenso wie an den Teilchen einer Suspension.

C. A. LOBRY DE BRUYN [1] verfolgte diesen Gedanken weiter und fand i Unterschied der Molekulargrößen des lösenden und gelösten Körpers eine U sache für die Polarisation des Lichts beim Durchtritt durch Lösungen. Bei ein Stärkelösung sind die Stärkemoleküle bedeutend größer als die Wassermolekü die ersteren wirken daher wie feste, heterogene Teilchen, während bei Salzlösunge wo diese Differenz geringer ist, eine derartige Wirkung ausbleibt. In ein weiteren Arbeit zeigten C. A. LOBRY DE BRUYN und L. H. WOLFF,[2] daß kryst loide Lösungen von Saccharose, Raffinose und Phosphormolybdänsäure intensi Lichtkegel zeigen. Allerdings muß im letztgenannten Fall auch der Hydroly ein Einfluß zugeschrieben werden.

Aus den dargelegten Tatsachen geht hervor, daß das TYNDALLsche Ph nomen wohl ein äußerst empfindliches Mittel zur Entdeckung der Heterogenit eines Mediums ist. Da jedoch, wie erörtert wurde, nicht nur mechanische u kolloidale Suspensionen, sondern eine Reihe anderer flüssiger Medien diffu Lichtzerstreuung und Polarisation zeigen, konnte die wichtige Frage nicht e schieden werden, ob diese optische Erscheinung zu den wesentlichen Ersch nungen der Hydrosole gehört oder nicht.

Dies wurde erst durch die Methode der Sichtbarmachung ultramikrosk pischer Teilchen möglich.

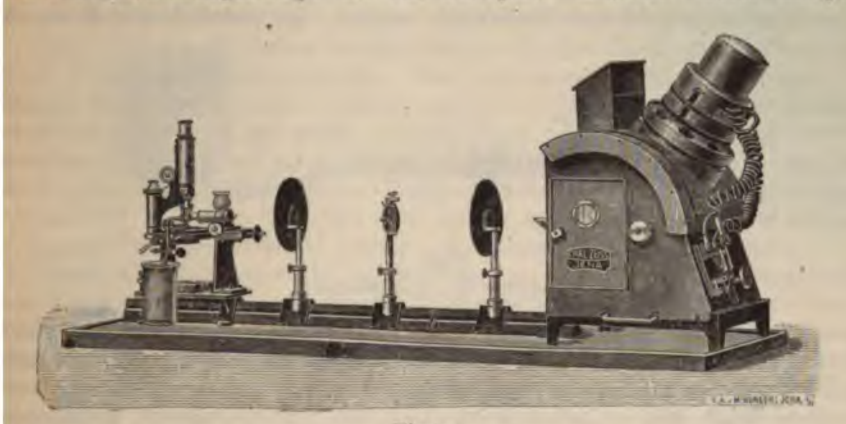
d) Die Ultramikroskopie.[3]

Das Prinzip der von H. SIEDENTOPF und R. ZSIGMONDY [4] erdachten M thode zur Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen besteht darin, daß m die Teilchen durch einen starken Lichtstrahl so hell beleuchtet, daß im seitli abgebeugten Licht Beugungsscheibchen entstehen, welche innerhalb der Grenz mikroskopischer Sichtbarkeit liegen. Um die Beobachtung des schwächeren a gebeugten Lichtes nicht durch den intensiven beleuchtenden Lichtstrahl zu stör wird die Beleuchtung senkrecht zur Beobachtungsrichtung gewählt, so daß c Gesichtsfeld möglichst dunkel bleibt, während die Beugungsscheibchen h erscheinen.

Die Apparatur. — Die Einrichtung zur Beobachtung ultramikroskopisc Teilchen in Flüssigkeiten besteht aus folgenden Teilen.[5] Der ganze Apparat ist einer Tischplatte montiert, auf welcher sich eine 1 m lange optische Bank (Figur befindet. Soll Sonnenlicht verwendet werden, so muß dieses mittels eines Uhrwe

[1] Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **19.** 251—258. 1900. — [2] Rec. Trav. chim. Pays-I **23.** 155—168. 1904. — [3] Ausführliche Angaben über den Apparat und die Methode si ZSIGMONDY, Zur Erkenntnis der Kolloide. Jena. 1905; ferner A. COTTON und H. MOUTON, Ultramicroscopes et les objets ultramicroscopiques. Paris 1906. — [4] Ann. Phys. (4) **10.** 1— 1903. — [5] Die folgenden Angaben sowie die Figuren 1—4 sind der Druckschrift: „Beschreib der Einrichtungen zur Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen", Carl Zeiß, Jena 19 entnommen. Auch bei der Firma E. Leitz in Wetzlar sind einfache Ultramikroskope di Prinzipes erhältlich.

eliostaten, welcher im Freien montiert ist, zweckmäßig durch eine Öffnung im
ensterladen oder in der Wand in horizontaler Richtung in den Apparat reflek-
ert werden. An Stelle des Sonnenlichtes ist in Figur 1 rechts eine selbstregu-
erende Projektionsbogenlampe auf der Tischplatte montiert. Diese Lampe ist

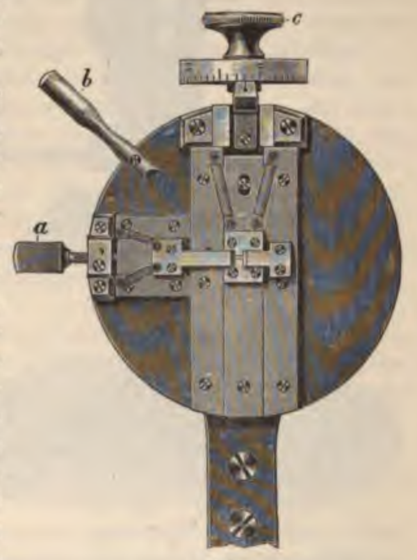


Figur 1.
Einrichtung zur Beobachtung ultramikroskopischer Teilchen in Flüssigkeiten.

aufgestellt, daß die Achse des schmalen, durch eine vorn aufgesetzte Blende
istretenden Lichtbündels parallel zur optischen Bank gerichtet ist.

Etwa 41 cm vom Anfang der optischen Bank ist ein kleines Projektions-
bjektiv von 80 mm Brennweite aufgesetzt, welches zur Abhaltung von Seiten-
cht von einem runden Blechschirm umgeben
t. Dieses Objektiv muß chromatisch und
härisch korrigiert sein, seine Frontseite ist
ich dem Mikroskop zu gerichtet.

Es folgt nun der Präzisionsspaltkopf
igur 2); er hat den Zweck, einerseits ein
eßbar veränderliches, erleuchtetes Volumen
Präparat zu erzeugen, andererseits die Tiefe
eses Volumens möglichst sorgfältig der Seh-
fe des zur Beobachtung benutzten Mikro-
opobjektivs anzupassen, so daß nur die in
r Einstellungsschicht liegenden Teilchen,
elche scharf abgebildet werden können, be-
ichtet werden. Zu diesem Zwecke ist die
rschiebung der horizontal liegenden Spalt-
cken an einer geteilten Trommel *c* (in
gur 2) abzulesen. Eine ganze Umdrehung
r Trommel öffnet den Spalt um $^1/_2$ mm,
r Trommelumfang selbst ist in 50 Teile
eilt, so daß die Spaltbreite bei Drehung
r Trommel um einen Teilstrich um $^1/_{100}$ mm
öffnet wird. Die günstigste Spaltbreite liegt
wöhnlich zwischen $^1/_{10}$—$^4/_{10}$ mm.



Figur 2.
Präzisionsspaltkopf.

Am Spaltkopf sind ferner zwei vertikal
hende Spaltbacken sichtbar, von denen die eine durch die Schraube *a* bewegt
rden kann. Diese Backen begrenzen die Länge des Spaltes. Der ganze
altkopf kann durch Drehung am Griffe *b* um 90° gedreht werden, so daß der
rch die Trommel dimensionierte Spalt vertikal gestellt werden kann.

Er wird auf der optischen Bank soweit verschoben, bis das oben erwähnte Projektionsobjektiv auf dem Spalte ein reelles Bild der Lichtquelle entwirft.

Ein nun folgendes zweites Projektionsobjektiv (in Figur 1) hat die Aufgabe, das Bild des Spaltes in der Bildebene des Mikroskopobjektivs zu entwerfen. Dieses Objektiv hat 55 mm Brennweite und wird in einem Abstande von etwa



Figur 3.
Küvette mit Quarzfenstern.

14 cm vom Spalt mit der Frontseite nach dem Mikroskop zu aufgestellt. Es entwirft in dieser Stellung ein reelles, etwa $1^1/_2$ fach verkleinertes Bild des Spaltes in ca. 90 mm Entfernung von der Linse.

Am Ende der optischen Bank wird das Mikroskopstativ montiert; auf der Grundplatte ist einerseits mittels der Stativklemme das Mikroskopstativ befestigt, andererseits der Kreuzschlitten festgeschraubt. Letzterer trägt das zur Beleuchtung dienende Mikroskopobjektiv, welches mittels zwei Schrauben, von denen in Figur 1 nur eine sichtbar ist, gegen das zur Beobachtung dienende Objektiv horizontal verschoben und zentriert werden kann.



Figur 4.
Mikroskop mit Trichterrohr und Küvette.

Die zu untersuchende Flüssigkeit wird in einer Küvette mit zwei Quarzfenstern (Figur 3) c_1 und c_2 unter das Mikroskop gebracht. Das eine Fenster muß der Lichtquelle zugekehrt, das andere parallel der Frontlinse des Objektivs sein.

Die Einrichtung des Mikroskops mit der Beobachtungsküvette ist in Figur 4 ersichtlich. Die Küvette ist mittels Gummischläuchen einerseits mit dem Zuflußtrichter, andererseits mit dem Abflußrohr verbunden. An das Objektiv des Mikroskops ist sie mittels eines besonderen Halters festgehalten, indem sie durch die in der Figur ersichtlichen Schrauben so weit an die Frontlinse des Objektivs angezogen wird, daß ihr oberes Quarzfenster etwa $^2/_{10}$ mm von der Linse absteht. Vor der Untersuchung wird durch Einspritzen von Wasser eine Wasserimmersion hergestellt.

Außer dieser Beleuchtungsmethode, bei welcher die Achse des Beleuchtungsbildes senkrecht auf der des mikroskopischen Bildes steht, hat SIEDENTOPF eine einfache Dunkelfeldbeleuchtung zur Beobachtung ultramikroskopischer Teilchen

zwischen Objektträger und Deckglas konstruiert, bei der Beleuchtungsbild und mikroskopisches Bild eine gemeinsame optische Achse haben. Diese Methode beruht darauf, daß an Stelle des ABBEschen Kondensors eines Mikroskops ein Beleuchtungsobjektiv eingesetzt wird, welches das Bild der Lichtquelle in die Präparatebene projiziert. Eine präzise Dunkelfeldbeleuchtung verlangt nun, daß von diesen das Objekt beleuchtenden Strahlen keiner durch das Beobachtungsobjektiv hindurch ins Auge gelangt. Dies wird erzielt, indem man nach dem Vorgange ABBES ein Objektiv höherer Apertur durch Abschleifen der Frontlinse und Schwärzen der entstehenden Planfläche so weit abblendet, daß in dieses Beobachtungsobjektiv nur noch Strahlen von den Aperturen 0,25—0,65 treten können. Das Beleuchtungsobjektiv hingegen muß einen zentralen Beleuchtungskegel von der Apertur 0 bis etwa 0,25 liefern, so daß die aus ihm austretenden Strahlen an der abgeschliffenen Fläche der Frontlinse absorbiert werden.

Diese einfache Apparatur gestattet es, in folgender Weise ultramikroskopische Untersuchungen von Objekten durchzuführen. Das Bild der Lichtquelle (Sonnenlicht oder Bogenlicht) wird durch Einstellung des Mikroskopspiegels und des in einer Zentriervorrichtung unter dem Mikroskoptisch angebrachten Beleuchtungsobjektivs genau in die Objektebene projiziert. Das zu beobachtende Präparat muß auf einen sehr dünnen Objektträger von wenigen Zehntelmillimeter Stärke gebracht werden. Die Beobachtung geschieht mittels des nach oben angegebenen Prinzipien abgeblendeten Beobachtungsobjektivs.

In jüngster Zeit hat die Wiener Firma C. REICHERT einen Spiegelkondensor für ultramikroskopische Beobachtungen in den Handel gebracht, welcher nach ähnlichen Überlegungen konstruiert ist, wie die zuletzt beschriebene Einrichtung.[1]

Ultramikroskopie kolloidaler Lösungen. — Mittels der ultramikroskopischen Beleuchtungsmethode ist es möglich, die Existenz von Teilchen bis zu einer Lineardimension von 5 $\mu\mu$ zu erkennen, wodurch man in der Lage ist, über die Konstitution der kolloidalen Lösungen sehr wichtige Aufschlüsse zu erhalten.

Im allgemeinen treten bei der ultramikroskopischen Untersuchung von Medien folgende Erscheinungen auf. Bei optisch leeren Flüssigkeiten, die sorgfältigst nach den früher dargelegten Prinzipien hergestellt wurden, bleibt das Gesichtsfeld dunkel. Bei Hydrosolen tritt in jedem Falle ein intensiver Lichtkegel auf, der sich bei starker Verdünnung der Flüssigkeit entweder in deutlich sichtbare helle Einzelteilchen auflöst oder, falls die Teilchen noch kleiner sind, bei zunehmender Verdünnung allmählich verschwindet. In letzterem Falle ist eben die von den Einzelteilchen abgebeugte Lichtmenge zu gering, um dem beobachtenden Auge wahrnehmbar zu sein.

Nach dem Vorschlage von H. SIEDENTOPF werden die im Ultramikroskop bei entsprechender Verdünnung der Flüssigkeit sichtbaren Einzelteilchen als Submikronen, die noch kleineren Teilchen, welche sich wohl durch Entstehung eines Lichtkegels äußern, der jedoch bei der Verdünnung verschwindet, als Amikronen bezeichnet. Sind solche vorhanden, so kann man sie durch Aggregation zu größeren Teilchen, welche durch Zusatz von optisch leeren Fällungsmitteln erzielt wird, sichtbar machen.

Es wurden bisher eine Reihe anorganischer und organischer Sole ultramikroskopisch geprüft und es steht zu erwarten, daß durch weitere Arbeiten dieses Tatsachenmaterial, welches wohl den weitgehendsten Einblick in das Gefüge kolloidaler Lösungen gestattet, wesentlich vermehrt werden dürfte.

Anorganische Kolloide. — Goldhydrosol. — Hierüber liegen sehr ausführliche Untersuchungen von ZSIGMONDY[2] vor, aus denen hervorgeht, daß

[1] Vergl. Österr. Chem. Ztg. **10.** 5—7. 1907; Z. f. Chem. und Ind. der Kolloide. **1.** 74—280. 1907. — [2] „Zur Erkenntnis der Kolloide." Abschnitt VIII; siehe auch derselbe: „Über Kolloid-Chemie", Vortrag. Leipzig 1907.

die durch Reduktion mittels Formaldehyds erhaltenen Goldlösungen in manchen Fällen Submikronen von grüner oder gelber Farbe erkennen lassen, in anderen Fällen jedoch Amikronen enthalten, die einen kaum mehr wahrnehmbaren Lichtkegel hervorrufen. Zwischen diesen Größen wurden bei verschiedenen Goldlösungen eine Reihe von Übergängen beobachtet. Ähnliche Ergebnisse zeigten sich bei dem durch elektrische Zerstäubung erhaltenen Goldhydrosol.

Goldrubinglas. — Auch bei diesem konnten die verschiedensten Größenordnungen der ultramikroskopischen Teilchen beobachtet werden. Farbloses Rubinglas dürfte das Gold in kristalloider Lösung oder als amikroskopische Keime enthalten, während angelaufenes gutes Goldrubinglas in der Hauptsache grüne submikroskopische Einzelteilchen aufweist.

Silberhydrosol. — Die nach Bredig durch Zerstäubung oder nach Carey Lea durch Reduktion hergestellte kolloidale Silberlösung zeigt verschiedenfarbige, lebhaft bewegliche Submikronen.

Platinhydrosol. — Es sind verschieden große, grauweiß gefärbte Einzelteilchen zu beobachten.

Eisenhydroxydsol. — Der ultramikroskopische Befund läßt erkennen, daß sehr wahrscheinlich Amikronen enthalten sind; es tritt ein sehr intensiver, bläulicher Lichtkegel auf, der bei der Verdünnung schwächer wird.

Jodsilberhydrosol. — Es zeigen sich äußerst zahlreiche Einzelteilchen.

Außer den eben erwähnten Untersuchungen Zsigmondys wurden neuerdings von W. Biltz[1] die folgenden ultramikroskopischen Beobachtungen anderer anorganischer Kolloide veröffentlicht.

Metallhydroxydhydrosole. — Die kolloidalen Lösungen von Chromoxyd, Aluminiumoxyd, Eisenoxyd, Kieselsäure, Zirkonoxyd, Vanadinpentoxyd usw. erwiesen sich im wesentlichen als aus **Amikronen** bestehende Gebilde, die ultramikroskopisch erkennbaren Teilchen stehen an Zahl zu der Konzentration der untersuchten Lösungen in meist ganz untergeordnetem Verhältnisse.

Derselbe Forscher hat ferner die Abhängigkeit der ultramikroskopischen Beschaffenheit der Sole von ihrer Bereitungsweise geprüft und hierbei im allgemeinen die Tatsache erwiesen, daß die kolloidalen Lösungen um so homogener (also ärmer an ultramikroskopischen Teilchen) sind, in je geringerer Konzentration sie ursprünglich hergestellt wurden.

Wurden z. B. Antimonsulfidhydrosole aus verschieden konzentrierten Brechweinsteinlösungen hergestellt und nachher so verdünnt, daß in bezug auf Sb_2S_3 gleich konzentrierte Lösungen entstanden, so erwiesen sich die aus verdünnteren Anfangslösungen erhaltenen Verdünnungen weitaus ärmer an sichtbaren Teilchen, als die aus konzentrierten Stammlösungen bereiteten.

Farbstoffe. — Nach E. Raehlmann[2] zeigen die kolloidalen Lösungen von Preußischblau und Karmin, ferner die Lösungen von Naphtholgelb und Methylviolett ultramikroskopische Teilchen. — L. Michaelis[3] teilt die Farbstoffe nach den Ergebnissen seiner Untersuchungen in **optisch total auflösbare**, die noch bei stärkster Verdünnung Submikronen erkennen lassen (Indulin, Anilinblau, verdünnte Lösung von Fuchsin in Kochsalzlösung usw.); ferner in **partiell auflösbare**, die erst bei gewissen Konzentrationen Einzelteilchen zeigen (Fuchsin, Kapriblau und Methylviolett in Wasser); endlich **unauflösbare**, jedoch fluoreszierende Farbstoffe (Fluorescein, Methylenblau usw.), deren optische Inhomogenität mittels des Ultramikroskops absolut nicht mehr auflösbar ist. — Zsigmondy beobachtete in einer Lösung des Karminfarbstoffes in Wasser viele kleinere Teile.

Organische Kolloide. — Much, Römer und Siebert[4] haben zahlreiche Eiweißstoffe, Albumosen, ferner Gelatine- und Agarlösungen ultramikro-

[1] Nachr. d. k. Gesellsch. d. Wiss. zu Göttingen [illegible], Heft 2, 1—16. — [2] Ber. d. D. physik. Ges. 5, [illegible]. — [3] Virch. Arch. 179, [illegible]—208, 1905. — [4] Zeitschr. f. [illegible] u. phys. Therap. 8, [illegible]

kopisch geprüft und fanden bei sämtlichen Lösungen Submikronen. Um einen ahlenmäßigen Ausdruck für die Menge ultramikrospischer Teilchen zu gewinnen, erdünnten sie die untersuchte Lösung stets so weit, daß im Gesichtsfeld des Apparates 3—4 Teilchen erscheinen und bezeichnen diese Verdünnung als Ultrawert, welcher sich für verschiedene Kolloide als ziemlich differierend erwies. — RAEHLMANN[1] beobachtete in Glykogenlösungen sowie in eiweißhaltigem Harn zahlreiche Teilchen. — MICHAELIS[2] fand bei der Untersuchung von Eiweißlösungen, daß wohl ein Teil des Eiweißes im Apparat sichtbar wird, daß aber der andere Anteil amikroskopisch ist und die Erscheinungen verdeckt. Wie auch ZSIGMONDY angibt, entstehen daher bei Eiweißlösungen leicht Komplikationen, welche das Ergebnis der Untersuchung dieser Gebilde nicht völlig klar deuten lassen. — W. BILTZ und Z. GATIN-GRUŽEWSKA[3] haben bei der ultramikroskopischen Prüfung eines besonders reinen Glykogenpräparates, das in optisch leerem Wasser gelöst wurde, zahlreiche weiße Submikronen neben einem deutlichen Lichtkegel beobachtet, der bei sehr starker Verdünnung (1:300000) beinahe verschwindet, wobei nur sehr wenige Teilchen sichtbar sind. Wurde Alkohol zugesetzt, so zeigten sich bei steigendem Zusatze immer mehr Teilchen infolge des Zusammenflockens der Amikronen zu Submikronen. — ZSIGMONDY[4] untersuchte eingehend eine Lösung von löslicher Stärke und fand, daß eine 3prozentige durch Kochen hergestellte Lösung nur Amikronen enthält, während nach einiger Zeit bei gewöhnlicher Temperatur eine Opaleszenz auftrat, die sich bei ultramikroskopischer Prüfung als von zahlreichen, lebhaft glänzenden Submikronen, die massiv erfüllt sein dürften, herrührend ergab. Beim Erwärmen dieser opaliszierenden Lösung trat sofort wieder völlige Klärung ein. Gelatinelösung zeigt nach Untersuchungen desselben Forschers je nach der Bereitungsweise entweder kleine frei bewegliche Einzelteilchen oder nur einen homogenen Lichtkegel. —

e) Die Teilchengröße.

Die Frage nach den Dimensionen der in kolloidalen Lösungen vorhandenen Einzelteilchen bot, seitdem der heterogene Charakter dieser Gebilde erkannt wurde, ein naheliegendes hohes Interesse. Solange die Teilchen nicht sichtbar gemacht werden konnten, war es nur möglich, auf Grund theoretischer Betrachtungen zu versuchen, ein Urteil über diese Tatsache zu gewinnen. — BREDIG[5] hatte aus dem negativen Ergebnis seiner mikroskopischen Untersuchung von Goldlösung gefolgert, daß die Teilchen kleiner als 0,14 μ sein müssen, also die Moleculardimension höchstens um etwa das 1000—10000fache übertreffen, da der Durchmesser einer Wasserstoffmolekel nach der kinetischen Gastheorie etwa 0,00016 μ beträgt.

C. A. LOBRY DE BRUYN[6] ermittelte nach folgender Überlegung die Größe der in Pseudolösungen vorhandenen Teilchen. Die kleinsten Teile, welche die Fähigkeit besitzen, zurückgeworfenes Licht zu polarisieren und blauviolette Färbungen auftreten zu lassen, müssen 50 bis 100 mal kleiner sein als die Wellenlänge des Lichts. Daher ist es wahrscheinlich, daß kolloidale Lösungen, welche das Licht polarisieren, Teilchen vom Durchmesser 5—10 $\mu\mu$ (1 $\mu\mu$ = 0,000001 mm) enthalten.

Weitere darauf bezügliche Untersuchungen von F. EHRENHAFT[7] gingen von der Beobachtung der selektiven Absorption von Metallhydrosolen aus, wobei sich ergab, daß die Kolloide für langwellige Strahlen durchlässiger sind, während kurzwellige diffus reflektiert werden. Mit Anwendung der Ergebnisse der elektro-

---

[1] l. c. — [2] l. c. — [3] PFLÜGERs Arch. **105.** 115—120. 1904. — [4] „Zur Erkenntnis der Kolloide." p. 174. — [5] „Anorganische Fermente." p. 20. — [6] Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **19.** —258. 1900. — [7] Wiener Ber. **112.** 181—209. 1903.

magnetischen Lichttheorie kann nun aus dem Maximum der Absorption auf eine optische Resonanz der Schwingung des einfallenden Strahls mit jener der kleinen eingebetteten Teilchen geschlossen werden, welche Betrachtung es ermöglicht, falls man den kleinen Teilchen Kugelgestalt zuschreibt, nach den Gesetzen der elektrischen Schwingung einer Kugel die Größe dieser Teilchen zu berechnen. Theoretische Erwägungen ergeben für die Größe des Kugelradius a den Ausdruck

$$a = \frac{\sqrt{3}}{4\pi} \cdot \frac{\lambda}{n} \quad ,$$

wobei n der Brechungsexponent von Luft in Wasser, λ die Wellenlänge des Absorptionsmaximums ist, welche experimentell mittels eines Spektrophotometers ermittelt wurde. Da nun

$$\frac{\sqrt{3}}{4\pi n} = 0{,}103$$

so ergibt sich z. B. für Gold, bei dem λ zu 490—520 $\mu\mu$ ermittelt wurde, a zu 49—52,10^{-7} cm; für Platin 48,10^{-7} cm; für Silber 38—48,10^{-7} cm. Diese Größen fallen in die Grenzen, welche die Theorie J. J. THOMSONS[1] für die Dimension suspendierter Metallteilchen verlangt, welche das von ihnen diffus reflektierte Licht maximal unter dem Winkel von 120° gegen den einfallenden Strahl polarisieren. Daß die Metallhydrosole tatsächlich diese letztere Bedingung erfüllen, wurde von EHRENHAFT experimentell bei den kolloidalen Lösungen von Gold, Silber, Platin und Kupfer beobachtet.

Nach den Ausführungen von F. POCKELS[2] und R. ZSIGMONDY[3] kann man jedoch aus dem Verlauf der Absorptionskurve der Lichtstrahlen keinen Rückschluß auf die Teilchengröße ziehen, insbesondere muß nach der Ansicht SIEDENTOPFS, ZSIGMONDYS u. a. vielen unbekannten Faktoren (Abstand und Gestalt der Teilchen, Substanz des Metalls usw.) eine wesentliche Bedeutung zugemessen werden.

Ein unanfechtbares Urteil über die Teilchengröße konnte erst gewonnen werden, nachdem die Methode der Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen zur Größenbestimmung dieser Teile angewendet wurde. Nach SIEDENTOPF und ZSIGMONDY[4] ergeben die folgenden Betrachtungen ein Urteil über das durchschnittliche Maß der Einzelteilchen. Bestimmt man den Metallgehalt einer kolloidalen Goldlösung, so ergibt sich hieraus die Angabe K für die Masse zerteilten Metalls in der Volumeinheit. Wird nun mittels einer geeigneten Vorrichtung ein im Gesichtsfeld gelegener Teil des Strahlenkegels scharf abgegrenzt, so daß mittels eines Okularmikrometers die Dimensionen desselben gemessen werden können, so läßt sich das Volumen v dieses abgegrenzten, erleuchteten Teiles berechnen. Zählt man hierauf mittels des Ultramikroskops die im Volumen v vorhandenen Einzelteilchen aus und bestimmt ihre Zahl etwa mit n, so sind in der Volumeinheit $\frac{n}{v} = \alpha$ Teilchen, daher ist die Masse eines Teilchens $\frac{K}{\alpha}$. Wird der Einfachheit halber den Goldteilchen Würfelgestalt zugeschrieben, so berechnet sich, wenn s das spezifische Gewicht des Goldes ist, die lineare Dimension des Teilchens zu

$$\sqrt[3]{\frac{K}{\alpha s}} = \sqrt[3]{\frac{K v}{n s}} \; .$$

[1] Recent Researches in Electricity and Magnetism. 1893 p. 437. — [2] Phys. Zeitschr. 3, [illegible]. — [3] Zur Erkenntnis der Kolloide p. 134 und Kapitel X. — [4] Ann. Phys. (4) 10, [illegible] (1903).

Durch analoge Betrachtungen läßt sich auch die Ermittlung der Teilchen-
inde zur Berechnung der Teilchendimensionen verwenden. Die experimen-
n Einzelheiten und Vorsichtsmaßregeln zur sachgemäßen Durchführung dieser
ersuchungen sind ausführlich in den zitierten Arbeiten ZSIGMONDYS be-
ieben.

Es möge an dieser Stelle genügen, die bisher auf ultramikroskopischem
ge ermittelten Dimensionen der Teilchen in kolloidalen Lösungen anzuführen.[1]

Gold. — Es haben sich die manigfaltigsten Dimensionen von Amikronen
zu 6, 32, 75 $\mu\mu$, sogar 130 $\mu\mu$ ergeben. Die violetten und blauen Gold-
ngen enthalten im allgemeinen größere Teilchen. Bei Goldhydrosol das durch
stäubung erhalten wurde, zeigte sich eine Teilchengröße von 20—80 $\mu\mu$. Lösungen,
en Teilchen die Größe von 60 $\mu\mu$ übersteigen, sind meist unbeständig und flocken
it aus. Die kleinsten Teilchen lassen sich experimentell nicht mehr sicher
sen.

Die überaus ausführlichen Untersuchungen, welche ZSIGMONDY speziell über
en Gegenstand angestellt hat, sind in seiner mehrfach erwähnten Monographie
lergelegt, auf welche besonders bezüglich der Mannigfaltigkeiten, die sich
gentlich der Ultramikroskopie der kolloidalen Goldlösungen ergeben haben, ver-
sen werden muß. Als allgemeines Ergebnis dieser Forschungen kann fest-
alten werden, daß es gelingt, von beinahe optisch leeren, hochroten Gold-
rosolen mit ultramikroskopisch nicht mehr sichtbaren Teilchen bis zu makro-
pisch getrübten Zerteilungen mit Teilchen von 1 bis 3 μ Goldlösungen von
nigfaltigster Teilchengröße herzustellen.

Zu erwähnen sind ferner auch neue Beobachtungen R. ZSIGMONDYS,[2] denen
lge die kleinen Teilchen von kolloidalem Gold in Flüssigkeiten, welche Gold-
rid und ein Reduktionsmittel (z. B. Formaldehyd) enthalten, zu größeren Ge-
en heranzuwachsen vermögen. Die Goldteilchen wirken also, ähnlich wie
ne Kriställchen in Salzlösungen, gewissermaßen als Keime und lösen die
lung des kolloidalen Goldes aus.

Auch L. VANINO und F. HARTL[3] konnten feststellen, daß die Bildung
Goldhydrosol durch Hinzufügung einiger Tropfen fertiger kolloidaler Gold-
ng („Impfen") zu frischem Reduktionsgemisch wesentlich beschleunigt wird.

Diese Tatsache ist insbesondere deshalb wichtig, weil sie es gestattet, von
Goldhydrosolen mit amikroskopischen Teilchen ausgehend zu stufenweise
ier gröberen Zerteilungen bis zu mechanischen Suspensionen zu gelangen.
wird hierdurch möglich, ein Urteil über die Zahl und Größe der Ami-
nen — welche sonst der ultramikroskopischen Beobachtung unzugänglich
ben — zu gewinnen, indem man ein Goldhydrosol, welches Gold in ami-
skopischer Zerteilung enthält, frischem Goldreduktionsgemisch zufügt, worauf
Amikronen bis zu ultramikroskopisch sichtbarer Größe heranwachsen. Nach
läufigen Angaben ZSIGMONDYS hat sich für die Massen der in einigen Gold-
lrosolen vorhandenen Amikronen eine Größenordnung von $1—5 \cdot 10^{-16}$ mg,
deren Lineardimensionen etwa 1,7—3 $\mu\mu$ ermitteln lassen.

Es ist bemerkenswert, daß nach den Ergebnissen weiterer, von R. ZSIGMONDY
Gemeinschaft mit A. LOTTERMOSER[4] ausgeführten Versuchen, Amikronen von
oidaler Goldlösung auch in silberhaltigen Reduktionsgemischen (z. B. ammo-
alischer Silbernitratlösung mit Formaldehyd) zu größeren Teilchen heran-
hsen, indem sich an ihnen metallisches Silber ausscheidet. Ebenso hatten
BREDIG und J. WEINMAYR auf kolloidalen Goldkernen kolloidales Quecksilber
Sublimatlösungen erzeugt.[5]

---

[1] Wo nicht anders angegeben nach Untersuchungen ZSIGMONDYS „Zur Erkenntnis der
loide". Kap. IX, XIV, XV und XVIII. — [2] Z. phys. Ch. **56.** 63—76. 1906; Z. f. Elektr.
631—635. 1906. — [3] Ber. **39.** 1696—1700. 1906. — [4] Z. phys. Ch. **56.** 77—82. 1906.
[5] Ann. d. Physik. BOLTZMANN-Festschrift. 841. 1904.

Silber. — Lineardimension 50—77 $\mu\mu$.

Platin. — Die Berechnung der mittleren Teilchengrößen aus den Abständen führt zur Dimension 44 $\mu\mu$.

Jodsilberhydrosol. — Dieses enthält zunächst nur Amikronen, die nach einigen Tagen zu Teilchen zusammentreten, deren ungefähre Masse sich zu 10^{-14} mg ergibt. Die konzentrierteren, nach dem Verfahren von A. LOTTERMOSER[1] hergestellten Hydrosole enthalten Einzelteile von der mittleren Größe 60 $\mu\mu$.

Es ist eine besonders hervorzuhebende Tatsache, welche aus diesen Untersuchungen hervorgeht, daß die Einzelteilchen in verschiedenen Hydrosolen desselben Stoffes sehr verschiedene Größen besitzen, wie ZSIGMONDY bezüglich des kolloidalen Goldes ausführlich dargelegt hat. Dieser Befund stimmt mit der weit älteren Ansicht der englischen Forscher H. PICTON und S. E. LINDER[2] überein, welche auf Grund mikroskopischer Beobachtung und des TYNDALLschen Experiments festgestellt hatten, daß die kolloidalen Lösungen des Arsensulfids verschieden große Teilchen enthalten. Eine Modifikation α ließ unter dem Mikroskop Teile erkennen, die Lösung β jedoch nicht mehr, zeigte aber das TYNDALL-Phänomen; die Modifikation γ hinterläßt bei der Filtration durch ein Tonfilter die festen Anteile von As_2S_3; die Art δ endlich ließ sich unverändert durch Ton filtrieren.

4. Verhalten bei der Filtration.

Enge zusammenhängend mit der Frage nach der Teilchengröße der kolloidalen Lösungen ist jene nach ihrer Filtrierbarkeit durch poröse Scheidewände, denn sind die Einzelteilchen größer als die Poren des Filters, so werden sie zurückgehalten, während sie andernfalls ungehindert durchtreten können.

Alle Hydrosole sind, wenn auch in manchen Fällen langsam, unverändert durch Papierfilter filtrierbar. In bezug auf Filtration durch Tonplatten wurde im vorigen Abschnitt erwähnt, daß die Lösung von As_2S_3 unverändert filtrierbar ist. BREDIG[3] filtrierte das durch Zerstäubung erhaltene Goldhydrosol durch die PUKALLsche Zelle, wobei nur die ersten Anteile durch Absorption Gold abschieden, während die weitere Lösung filtrierbar war. ZSIGMONDY[4] filtrierte Goldlösungen durch eine Filterkerze (nach MAASSEN oder CHAMBERLAND) und durch ein PUKALLsches Ballonfilter, wobei Teilchen von 30 $\mu\mu$ glatt durchgingen, insbesondere bei Gegenwart von Eiweiß. Reine Goldhydrosole scheiden an der Oberfläche der Filter durch Adsorption festes Gold aus, das allmählich die Poren verlegt, so daß die Filtrate allmählich farblos and arm an Teilchen werden, während sich die letzteren in der Außenflüssigkeit anreichern.

Um die Teilchengröße von kolloidal gelöstem Silber zu ermitteln, versuchte C. BARUS,[5] dieses durch poröse Membranen durchzupressen und die Porenweite jenes Filters zu ermitteln, durch welches das Sol eben noch unverändert durchgeht. Zur Ermittelung der Porenweite der verwendeten Membran wurde diese mit Wasser getränkt und der Druck gemessen, vermittels dessen durch ihre Poren Luft in Wasser gepreßt werden konnte. Auf Grund physikalischer Überlegungen läßt sich, wenn dieser gemessene Druck mit der Oberflächenspannung des Wassers in Beziehung gebracht wird, der Durchmesser der Filteröffnungen berechnen. In einem Falle wurde dieser Durchmesserwert für eine Membran, durch die sich ein bestimmtes Silberhydrosol eben noch pressen ließ, zu 86 $\mu\mu$ berechnet, so daß die Teilchengröße für dieses Sol etwas unter dieser Grenze lag. Diese Angabe stimmt mit der durch direkte ultramikroskopische Messung ermittelten oben angegebenen Größenordnung für Silbersolteilchen annähernd überein.

[1] J. prakt. Ch. (2) **68**. 341—343. 1903. — [2] Journ. Chem. Soc. **61**. 148—172. 1892. — [3] Anorganische Fermente. p. 27. — [4] Zur Erkenntnis der Kolloide. Kap. XIII. — [5] Sill. Am. Journ. (3) **48**. 51—54. 1895.

In jüngster Zeit hat H. BECHHOLD[1] interessante Versuche angestellt, welche auf ausgingen, durch passende Wahl von Filtern bezw. ihrer Porenweite Kolloid-:hen von flüssigen Medien oder auch von Kristalloiden durch Filtration ab-ondern. Es dienten hierzu Filter, welche aus Filtrierpapier, Geweben, Draht-zen u. dgl. durch Imprägnation mit Gallerten verschiedener Konzentration in :igneter Weise erhalten wurden. Vermittels solcher Filter konnten anorganische 'drosole, wie Arsensulfid, Eisenoxyd, vom Lösungsmittel getrennt werden, ferner ang es, Eiweiß- und Hämoglobinlösungen durch Filtration einzudicken, während s Filtrat eiweißfrei blieb.

Da sich nun durch Änderung der Konzentration jener Gallerte, die zur prägnation der Filter verwendet wurde, deren Dichte und Porenweite will-rlich abändern läßt, konnten die der Filtration unterworfenen Sole bezüglich er Teilchengröße unterschieden werden. Es ergab sich z. B., nach abnehmen-r Teilchengröße angeordnet, folgende Reihe kolloidaler Lösungen:

> Berlinerblau, Platinhydrosol nach BREDIG, Eisenoxyd, Kasein, Arsensulfid, Gold (nach ZSIGMONDY mit Teilchen von etwa 40 $\mu\mu$), Gelatine, Wismutoxyd nach PAAL, Gold (Teilchen von etwa 1—4 $\mu\mu$), Hämoglobin, Silber nach PAAL, Serumalbumin, Diphtherietoxin, Collargol, Hämatin, Protalbumosen, Kieselsäure, Deuteroalbumosen, Dextrin.

Diese Reihe stimmt mit den Ergebnissen der ultramikroskopischen Unter-chungen im allgemeinen gut überein.

Derartige Filter können in zweiter Linie auch dazu benutzt werden, Ge-enge von kolloidalen Lösungen mit verschiedener Teilchengröße zu sondern, so gewissermaßen eine fraktionierte Filtration von Kolloiden zu bewerk-:lligen. So z. B. konnten die Albumosen des Peptons WITTE mittels ver-hieden dichter Filter in verschiedene Albumosenfraktionen zerlegt werden, ebenso nnten Gemenge von Lysargin (kolloidalem Silber) und Hämoglobin in ihre standteile zerlegt werden.

Im allgemeinen können die Ergebnisse der Filtrationsversuche, denen kolloi-ile Sole unterworfen wurden, in folgendem zusammengefaßt werden.

Es ist für deren Erfolg in erster Linie die Größe der Filterporen gegen-er jener der Kolloidteilchen maßgebend, doch dürfen folgende Tatsachen nicht ißer acht gelassen werden.

Einerseits enthalten, worauf ZSIGMONDY[2] hinweist, im allgemeinen die ein-lnen Filter selbst Poren von sehr verschiedener Weite, so daß z. B. bei der iltration von Goldhydrosol durch eine CHAMBERLAND-Kerze Goldteilchen durch nzelne größere Poren durchtreten, während die Mehrzahl von Teilchen gleicher rößenordnung die anderen Poren nicht zu passieren vermögen. Derartige Ver-hiedenheiten der Porenweite kann man, wie es scheint, allerdings nach dem erfahren, welches BECHHOLD angegeben hat, umgehen.

Andererseits treten jedoch vielfach Absorptions- und Adhäsionserscheinungen rischen der Filtersubstanz und der kolloidalen Lösung auf, denen es zuzuschreiben ;, daß die ersten Anteile des Sols gut filtrierbar sein können, während späterhin e Filtration immer langsamer vor sich geht und endlich überhaupt aufhören nn. Auf derartige Absorptionserscheinungen deuten die bereits erwähnten Be-achtungen BREDIGS und ZSIGMONDYS, denen zufolge bei der Filtration von lloidalen Goldlösungen durch Tonzellen auf deren Oberfläche Anteile von Gold rückbleiben. Auch BECHHOLD stellte im Verlaufe seiner Filtrationsversuche t, daß z. B. Lösungen von Lab, Arachnolysin (Gift der Kreuzspinne) u. a. m. latinefilter nicht zu passieren vermögen, jedoch nicht etwa wegen der Größe er Teilchen, sondern weil das Filtermaterial sie bindet.

---

[1] Vortr. 78. Vers. d. Naturf. u. Ärzte. Stuttg. 1906; Ref.: Z. f. Elektr. **12.** Nr. 42. 6; Vortr. 14. Vers. D. Bunsen-Ges. Hamburg. 1907; Ref.: Chem. Ztg. **31.** 541. 1907. — Zur Erkenntnis der Kolloide". Kap. XIII. „Filtrierversuche".

5. Die Molekularbewegung.

Der englische Botaniker R. BROWN[1] entdeckte mittels des Mikroskrops eine eigentümliche, zitternde Bewegung feiner, in Wasser suspendierter Teilchen, welche nach ihm als BROWNsche Molekularbewegung bezeichnet wird. Sie äußert sich in einer unregelmäßigen, vibrierenden Zickzackbewegung mikroskopisch kleiner Körperchen, die erst nach längerer Zeit zur Ruhe kommt.

In der Folge wurden ähnliche Bewegungserscheinungen in zahlreichen Fällen beobachtet und beschrieben, es wurden ferner Versuche angestellt, um die Bedingungen des Auftretens dieses Phänomens wie auch die Ursachen desselben kennen zu lernen. Indes erwiesen sich die älteren experimentellen Arbeiten sowie auch die meisten verschiedenartigen theoretischen Ansichten nicht als geeignet, die Frage nach dem Wesen der BROWNschen Bewegungserscheinungen unzweideutig aufzuklären.

Von einigen dieser älteren Arbeiten, soweit sie außer Erklärungsversuchen experimentelle Tatsachen über die in Rede stehende Erscheinung bringen, möge zunächst die Rede sein.

REGNAULD[2] fand, daß in Flüssigkeit suspendierte Kügelchen von 0,00025 mm Radius eine Wegstrecke von 0,0025 mm zurücklegen und erklärte die Erscheinung durch die einseitige Erwärmung der festen Teilchen infolge der Bestrahlung durch den Spiegel des Mikroskops, wobei das Licht durch Absorption an der Oberfläche der Partikelchen in Wärme umgesetzt wird, so daß feine Strömungen entstehen, welche die Bewegung der Teilchen bewirken. Tatsächlich erschien die Bewegung durch Einschaltung eines dunklen Glases verlangsamt. WIENER[3] konnte jedoch keinerlei Einfluß der Erwärmung auf die Lebhaftigkeit der Bewegung finden und nimmt als deren Ursache einen inneren, dem Flüssigkeitszustande eigentümlichen Bewegungszustand an, der direkt nicht wahrnehmbar ist, sich aber indirekt in der Molekularbewegung feiner Teilchen äußert. EXNER[4] setzte diese Untersuchungen fort und fand, daß die Viskosität der Flüssigkeit die Bewegung wesentlich beeinträchtigt, daß Licht und Wärme die zurückgelegten Wege der Teilchen vergrößern, daß ferner die Bewegung mit Zunahme des Volumens der Körperchen rasch abnimmt und endlich, daß die Molekularbewegung imstande ist, Arbeit zu leisten, indem sie die feste Masse in der Flüssigkeit entgegen der Wirkung der Schwere in beträchtliche Höhe transportiert. RENARD[5] beobachtete die Bewegung bei Bleiweiß, Kupferoxyd, Berlinerblau, auch bei Flüssigkeitsemulsionen und Gasblasen; er nimmt zur Erklärung der Erscheinung einen inneren Bewegungszustand der Flüssigkeit an.

F. SCHULZE[6] konstatierte bei trüben oder opalisierenden Flüssigkeiten mittels des Mikroskops feine, amorphe Teilchen, die Molekularbewegung zeigten. Durch geringe Mengen Alaun, Kalk, Säuren, welche zugefügt wurden, traten die festen Partikelchen zusammen und die Bewegung hörte auf. — C. FUCHS[7] bezeichnete die BROWNsche Bewegung als „Scheinanziehungen und Scheinabstoßungen zwischen suspendierten Teilen“ und führte sie darauf zurück, daß sich die festen Teilchen mit Mänteln verdichteter und verdünnter Flüssigkeit umgeben, wodurch die Wechselwirkung hervorgerufen werde.

W. RAMSAY[8] suchte die Ursache der Molekularbewegung auf Stöße der Flüssigkeitsmoleküle gegen die schwebenden festen Teilchen zurückzuführen, gelangt also zu ähnlichen Annahmen, wie sie in neuerer Zeit zur Erklärung dieses

[1] Edinb. New. Phil. Journ. **5.** 358. 1828; **8.** 41. 1830; Phil. Mag. **4.** 101. 1828; **6.** 161. 1829. — [2] J. d. pharm. (3) **34.** 141. 1857. — [3] Ann. Phys. (2) **118.** 85. 1863. — [4] Wien. Akad. Ber. **56.** II. 116. 1867. — [5] Jahresber. für Chemie. 1874. p. 60. — [6] Ann. Phys. (2) **129.** 366. 1867; Zeitschr. f. Chem. 1867. 158. — [7] Rep. d. Phys. **25.** *735—742.* 1889. — [8] Chem. New. **65.** 90—91. 1892.

vielfach gemacht werden. Er fand experimentell, daß Teilchen von
g eine Bewegung mit einer Geschwindigkeit von $1,4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{sek.}}$ aus-
a nun die Masse eines derartigen Teilchens die einem Wassermolekül
zugeschriebene Masse etwa 100 Billionen mal übertrifft, so muß, um
egebene Erklärung zulässig erscheinen zu lassen, außerdem angenommen
ıß die Wassermoleküle in der Form sehr großer Komplexe zur Wir-
gen. Um auf Grund dieser Hypothese auch die experimentell viel-
stellte Tatsache zu erklären, daß ein Elektrolytzusatz die Molekular-
aufhebt, nahm RAMSAY weiter an, daß die Ionen der zugefügten
eine eigenartige Aufspaltung der großen Molekülkomplexe verursachen
urch kleinere Komplexe entstehen, die keine wirksamen Stöße auf die
:hen ausüben können.

. G. QUINCKE[1] ist die BROWNsche Bewegung, die sich besonders gut
ıergestellten Trübungen anorganischer fester Körper erkennen läßt, die
in kurzen Zwischenräumen auftretenden periodischen Ausbreitung an
iche dünner Luft- oder Flüssigkeitsschichten, mit denen die in der
schwebenden Teilchen bekleidet sind. Bei größerer Energie der Aus-
:rden die Teilchen nicht nur verschoben, sondern bis zur Berührung
eführt, daher soll dann Flockenbildung eintreten.

ıEHL[2] beobachtete die Molekularbewegung bei kolloidalen Lösungen
tyde von Eisen, Chrom und Aluminium, ferner bei Heptylaminseifen,
es Heptylamin $C_{18}H_{33}O_2(NH_3 \cdot C_7H_{15})$ und erukasaures Heptylamin
$[H_3 \cdot C_7H_{15})$. Zur Erklärung der Molekularbewegung geht er mit
n der sonderbaren Vorstellung aus, daß Wasser selbst eine Kolloid-
i. Nach der später zu erörternden Hypothese von F. KRAFFT müßten
die Moleküle des Wassers in rascher rotierender Bewegung befinden,
weiter auf die kleinen Partikelchen übertragen soll.

SIGMONDY[3] hat bei kolloidalen Goldlösungen auf ultramikroskopischem
:mein lebhafte Bewegungserscheinungen der Goldteilchen beobachtet,
ı insbesondere bei den kleinsten Teilchen aus einer Translations-
ınd einer Oszillationsbewegung zusammengesetzt erwiesen. Die Ampli-
Translationsbewegung überstieg bei den kleinsten Teilchen den 100-
:hen Betrag des eigenen Durchmessers, die Weglängen wurden in
kunden zurückgelegt. Bei größeren Teilchen sind die Weglängen
:h die Geschwindigkeiten der Bewegung geringer. Die folgende Tabelle
interessante Messungen wieder, welche die Abhängigkeit der Be-
plitude von der mittleren Teilchengröße deutlich zeigen.

Berechnete mittlere Teilchengröße in $\mu\mu$	Amplitude der Translationsbewegung in μ
ca. 6	über 10
ca. 10	3—10, auch 20
15 · 5	2—15
ca. 23	1—3
32	0,7—1,5 einige 3—6
35	1—7
54	kleiner als 1

. Phys. (4) 7. 65. 1902. — [2] „Über die innere Struktur des Wassers und deren
ildung kolloidaler Lösungen." Diss. Heidelberg. 1904. — [3] „Zur Erkenntnis der
106—111.

Die Tatsache, daß kleine Goldteilchen viel lebhaftere Bewegung zeigen, stimmt übrigens mit den älteren Beobachtungen EXNERS überein und auch ATTERBERG[1] findet neuerdings, daß Sandteilchen, die kleiner als $2\,\mu$ sind, im Wasser sehr lebhafte Molekularbewegung zeigen, während Teile, welche die Grenze $8\,\mu$ übersteigen, sich nicht mehr bewegen.

ZSIGMONDY hebt auch gewisse Unterschiede dieser Bewegung der Goldteilchen von der typischen BROWNschen Bewegung hervor; bei letzterer vibriert das Teilchen um eine Mittellage, bei der Goldlösung ist jedoch die Bewegung eine fortschreitende, die Teilchen durcheilen nach einer Reihe sehr rasch ausgeführter Zickzackbewegungen das Gesichtsfeld.

Die Bewegung der Goldteilchen erwies sich als vollständig unabhängig von der Bestrahlung des Flüssigkeitsraumes und zeigte sich auch bei mehrere Monate alten Goldlösungen. Es scheint eine gewisse gegenseitige Beeinflussung der Einzelteilchen zu bestehen.

Die Ursache der BROWNschen Bewegung sucht ZSIGMONDY in der elektrischen Ladung der Goldteilchen, die mit den Ionen und auch untereinander in Wechselwirkung treten.

Zu klareren Anschauungen über das Wesen der Molekularbewegung gelangt man auf Grund der Betrachtungen, welche M. v. SMOLUCHOWSKI[2] vor kurzer Zeit veröffentlicht hat.

Auf Grund der experimentell festgestellten Tatsachen läßt sich über die in Rede stehende Erscheinung folgendes sagen. Das BROWNsche Phänomen ist ein durchaus allgemeines und tritt, wenn nur die festen Teilchen genügend kleine Dimensionen haben, in Flüssigkeiten von nicht zu erheblicher Zähigkeit immer auf. Die chemische und physikalische Beschaffenheit der suspendierten Substanz scheint ohne Einfluß auf die Bewegung zu sein.

Die Bewegung ist ferner zeitlich unveränderlich, dauert also, solange die Teilchen in der Flüssigkeit schweben, unverändert fort. Äußere Einflüsse verschiedener Art, wie z. B. längeres Kochen der Flüssigkeit, Aufbewahrung im Dunkeln, Beleuchtung mit Tageslicht, dessen Wärmestrahlen ausgeschaltet werden usw., verändern die Erscheinung in keiner Weise.

Es dürften also von vornherein alle jene Theorien, welche die BROWNsche Bewegung durch Annahme einer äußeren Energiequelle zu erklären versuchen, ausgeschieden sein. Die wiederholt ausgesprochene Vermutung, daß Konvektionsströme, welche durch Temperaturungleichheiten verursacht werden, die Ursache für das Phänomen bilden, erweist sich durch einfache physikalische Erwägungen als unrichtig. Ebenso sind die von QUINCKE gegebenen Vorstellungen nicht geeignet, das so allgemein auftretende und, wie bereits erwähnt wurde, von der stofflichen Beschaffenheit des suspendierten Materials unabhängige Phänomen allgemein zu erklären, denn die [illegible] werden nur in ganz wenigen [illegible].

[illegible] der BROWNschen Bewegung müssen also Theorien herangezogen werden, [illegible] auf äußere Energiequellen zurück- [illegible] solche Hypothesen, welche das [illegible] Kräfte zwischen den [illegible] Erklärung zu bringen, wie die [illegible] Energie [illegible], oder daß geringe [illegible] Bewegung verursachen. Die allgemeinste [illegible] Theorie [illegible] Wärmeenergie annimmt,

[illegible] 1906; [illegible] über die [illegible]. Die Mole- [illegible]

e BROWNsche Bewegung also als das unmittelbare Ergebnis der den Teilchen itens der Flüssigkeitsmoleküle erteilten Bewegungsantriebe ansieht.

Auf Grund analytischer Betrachtungen, deren Einzelheiten in der Originalrbeit eingesehen werden müssen, hat v. SMOLUCHOWSKI eine kinetische Interretation dieser Hypothese ausgearbeitet, in deren Verlauf er zu folgenden Ergebnissen gelangt.

Unter der Voraussetzung, daß die Dimensionen des Teilchens M nicht viel kleiner sind als die mittlere Weglänge der umgebenden Moleküle, ergibt sich für den von einem Teilchen M zurückgelegte Weg Λ der Ausdruck

$$\Lambda = \frac{8\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} c \sqrt{\frac{m}{S}} \quad ,$$

worin m die Masse, c die mittlere Geschwindigkeit der Flüssigkeitsmoleküle, S den Widerstandskoeffizienten bedeuten. Wird für letzteren die von STOKES gegebene Formel

$$S = 6\pi\mu R$$

eingesetzt, in der μ den spezifischen Widerstand der Flüssigkeit, R den Halbmesser des Teilchens angibt, so folgt für den Weg eines Teilchens:

$$\Lambda = \frac{8}{9\sqrt{\pi}} \frac{c\sqrt{m}}{\sqrt{\mu R}} \quad .$$

Aus dieser Gleichung ist zunächst zu ersehen, daß die Bewegung von der Masse der Teilchen M (welche in dem Ausdrucke gar nicht vorkommt), völlig unabhängig ist; daß ferner mit Abnahme der Dimensionen des Teilchens die Geschwindigkeit der Bewegung wesentlich zunimmt, während sie in zähen Flüssigkeiten (mit größerem μ) kleiner wird. Temperaturerhöhung bewirkt Vergrößerung von c, daher auch Zunahme der Geschwindigkeit der Teilchenbewegung.

Alle diese, aus der gegebenen Formel ohne weiteres zu ziehenden Schlüsse stimmen mit den experimentellen Ergebnissen über die BROWNsche Bewegung aufs beste überein. Auch das zahlenmäßige Resultat für die Größe des mittleren Sekundenweges, welches sich unter der Annahme von Wasser bei 20° als Medium und eines kugelförmigen Teilchens vom Durchmesser 10^{-4} cm aus der gegebenen Gleichung zu

$$\Lambda = 1{,}8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$$

errechnen läßt, fällt unter gewissen Voraussetzungen mit dem von EXNER experimentell ermittelten Werten nahe zusammen.

Die vielfache Übereinstimmung der auf Grund rein kinetischer Voraussetzungen aufgebauten Theorie der BROWNschen Bewegung mit den Ergebnissen der Beobachtung, läßt die der eben ausgeführten theoretischen Betrachtung zugrunde liegende Annahme als berechtigt erscheinen, daß dieses Phänomen tatsächlich eine Folge der inneren Energie der Flüssigkeiten ist, ja daß es geradezu geeignet ist, einen augenscheinlichen Beweis unserer molekularkinetischen Hypothesen zu bieten.

Zu dem Schlusse, daß die molekularkinetische Wärmetheorie direkt zu der Forderung führt, daß kleine, in einer ruhenden Flüssigkeit suspendierte Teilchen eine Bewegung ausführen müssen, die innerhalb der Grenzen mikroskopischer Sichtbarkeit liegt, war übrigens vor v. SMOLUCHOWSKI bereits A. EINSTEIN[1] ge-

[1] Ann. Phys. (4) **17.** 549—560. 1905.

langt, indes bewegen sich seine theoretischen Überlegungen auf völlig ande Bahnen.

Durch molekularkinetische Betrachtungen, auf deren Einzelheiten hier ni eingegangen werden kann, stellte dieser Forscher fest, daß kleine suspendi Teilchen ganz ähnlich wie gelöste Moleküle auf eine Zwischenwand, durch wel sie nicht diffundieren können (welche also die ihnen eigentümliche Bewegı hindert), einen bestimmten osmotischen Druck ausüben (s. p. 15).

Für den Diffusionskoeffizienten derartiger suspendierter Körperchen Kugelgestalt in einer Flüssigkeit ergab sich, falls N die Zahl der Moleküle einem g-Molekül, T die absolute Temperatur, k den Reibungskoeffizient Flüssigkeit und P den Kugelradius der Teilchen bedeuten, der Wert

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi k P} \quad .$$

R ist hierin die Gaskonstante, T die absolute Temperatur; der Diffusion koeffizient hängt also nur von k und P ab.

Weitere theoretische Betrachtungen führen zu folgendem Mittelwert für di Verschiebungen der Teilchen (als x-Koordinaten berechnet) während der Zeit t

$$\lambda_x = \sqrt{2Dt} \quad .$$

Wird der oben angegebene Wert für D substituiert, so ergibt sich für die Weglänge der Teilchen

$$\lambda_x = \sqrt{t} \cdot \sqrt{\frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{3\pi k P}} \quad .$$

Die Weglänge hängt also nicht von der Masse der Teilchen, sondern nur von der Temperatur und inneren Reibung der Flüssigkeit sowie von der Teilchengröße ab.

Es ist bemerkenswert, daß dieses Ergebnis mit dem auf Grund völlig verschiedener Überlegungen von v. SMOLUCHOWSKI erhaltenen bis auf einen konstanten numerischen Faktor völlig übereinstimmt; der Unterschied der Ergebnisse erklärt sich leicht aus der Einführung verschiedener vereinfachender Voraussetzungen.

Während die ebengenannten Arbeiten auf rein theoretischem Wege die Erkenntnis des Wesens der BROWNschen Bewegung zu fördern versuchten, hat in jüngster Zeit T. SVEDBERG[1] einige Experimentaluntersuchungen über die Eigenbewegung der Teilchen in kolloidalen Lösungen, speziell in Metallorganosolen, welche durch Zerstäubung (vgl. p. 11) erhalten wurden, durchgeführt.

Zunächst versuchte er, die Amplitude der Teilchenbewegung festzustellen; zu diesem Behufe wurde die Versuchsanordnung so getroffen, daß das zu untersuchende Sol mit einer kleinen konstanten Geschwindigkeit durch das Gesichtsfeld einer ultramikroskopischen Apparatur geführt wurde. Es wurde dies so bewerkstelligt, daß der Abflußschlauch der Küvette, welche die Flüssigkeit enthielt, mit einem Kapillarrohr von passender Weite verbunden wurde, welches sich durch eine Klemme beliebig hoch oder tief verstellen ließ.

Bei geeigneter Anwendung dieser Versuchsanordnung zeigten sich im Gesichtsfelde des Mikroskops die Kolloidteilchen als unzählige Lichtkurven, deren Amplituden durch Vergleich mit einer Okularskala geschätzt wurden. Diese Amplituden stehen natürlich mit der Amplitude der Teilchenbewegung in einfacher Beziehung.

Folgende Zusammenstellung zeigt die auf derartige Weise ermittelten Amplituden, welche sich beim Hydrosol und bei verschiedenen Organosolen des Platins ergaben.

---

[1] Z. f. Elektr. **12.** 853—860. 1906; Ark. för kemi, Miner. och Geol. **2.** Nr. 29. 1907. Vgl. auch die theoretischen Bemerkungen Ztschr. f. physik. Chem. **59.** 451. 1907.

Lösungsmittel	Mittlere doppelte Amplitude	Viskosität $\eta \cdot 10^3$
Aceton	6,2	3,2
Äthylacetat	3,9	4,6
Amylacetat	2,9	5,9
Wasser	2,1	10,2
n-Propylalkohol	1,3	22,6
p-Isoputylalkohol	1,1	39,3
Isoamylalkohol	sehr klein	43,4
Glycerin	nicht mehr wahrnehmbar	830,4

Die Teilchengröße dieser untersuchten Platinsole hielt sich zwischen den ittleren Grenzen 40 bis 50 $\mu\mu$. Kolumne 3 der obigen Tabelle zeigt einen :wissen Zusammenhang zwischen der Amplitude und der Viskosität des ösungsmittels (insoweit Teilchengröße und auch Temperatur übereinstimmen), der :h graphisch darstellen läßt, wenn die Amplituden als Ordinaten, die Werte für e inneren Reibungen als Abszissen verzeichnet werden. Es ergibt sich derart ne hyperbolische Kurve, bei steigender Viskosität nähert sich die Amplitude :m Werte Null, die Bewegung hört also auf.

Die Weglänge nimmt mit abnehmender Teilchengröße zu, was bei Organolen des Calciums experimentell erwiesen werden konnte, und ist von der Tempetur in hohem Grade abhängig, da sich die Viskosität des flüssigen Mediums it der Temperatur wesentlich ändert. Letzterer Einfluß wie der von Glycerin ır qualitativ auch bereits von Bredig und J. Teletow beobachtet worden.[1]

In zweiter Linie versuchte Svedberg, Aufschlüsse über die Schwingungszeit ıd die mittlere absolute Geschwindigkeit zu erlangen und ging zu diesem Zwecke n folgenden Überlegungen aus. Bei der oben angegebenen Versuchsanordnung ömt die Flüssigkeit mit einer durch die Versuchsbedingungen gegebenen kontnten Translationsgeschwindigkeit T durch das Gesichtsfeld, welche sich folgenderßen ermitteln läßt: Fließen am Ende des Kapillarrohres je 10 Tropfen der üssigkeit in t Sekunden ab, ist das Gewicht von 10 Tropfen aus demselben apillarrohr bei gleicher Temperatur M, so berechnet sich die in der Zeiteinheit ırch die Küvette fließende Masse m zu

$$m = \frac{M}{t} \quad .$$

Ist das Volumgewicht der Flüssigkeit S so ist das in der Zeiteinheit durch : Küvette fließende Volumen v

$$v = \frac{M}{t \cdot S} \quad .$$

Wird nun der Querschnitt der Küvette an der Beobachtungsstelle q erttelt — z. B. durch Auswiegen einer Wassersäule in der Küvette von gessener Länge —, so ergibt sich die gesuchte Translationsgeschwindigkeit T zu

$$T = \frac{M}{t \cdot S \cdot q} \quad .$$

Andererseits wurden die Wellenlängen der Lichtkurven bei der Eigenwegung der Teilchen mit Hilfe der Okularskala geschätzt; ergibt sich für ein

[1] Bredig u. J. Teletow, Zeitschr. f. Elektrochem. **12.** 585. 1906; Teletow, Dissert. delberg. 1906.

bestimmtes Sol bei konstanter Translationsgeschwindigkeit z. B. eine Wellenlänge λ (in μ), so berechnet sich die vollständige Schwingungszeit τ in cm/sek zu

$$\tau = \frac{\lambda}{T}$$

und mit Berücksichtigung der früher ermittelten Amplitude A (s. p. 33) die mittlere absolute Geschwindigkeit h in cm/sek zu

$$h = \frac{4A}{\tau} \quad .$$

Folgende Tabelle veranschaulicht die mittleren Zahlenwerte, welche in der eben angegebenen Weise für verschiedene Platinsole erhalten wurden.

Lösungsmittel	λ	t	S	M	τ	$4A$	$h \cdot 10^2$
Aceton	5,2	21	0,792	0,0393	0,035	12,4	3,9
	6,3	16	—	—	0,032	—	—
	5,8	19	—	—	0,035	—	—
Äthylacetat	4,9	16	0,905	0,0389	0,027	7,8	2,8
	5,9	14	—	—	0,029	—	—
Amylacetat	5,0	15	0,857	0,0391	0,025	5,8	2,2
	6,4	12	—	—	0,027	—	—
Wasser	3,8	22	0,998	0,0986	0,013	4,2	3,2
	3,7	22	—	—	0,013	—	—
n-Propylalkohol	3,5	17	0,807	0,0957	0,009	2,6	2,9
	2,3	22	—	—	0,008	—	—

Aus diesen experimentellen Ergebnissen zieht SVEDBERG folgende theoretische Schlüsse bezüglich der Eigenbewegung der Kolloidteilchen: Da die Schwingungszeit bei abnehmender Amplitude immer kleiner wird, während die mittlere Geschwindigkeit in Lösungsmitteln sehr verschiedener Natur fast konstant ist, dürfte die Bewegung nicht durch sogenannte quasielastische Kräfte erzeugt werden. Da ferner die experimentell festgestellten absoluten Geschwindigkeiten $(2-4) \cdot 10^{-2}$ cm/sek etwa hundertmal so groß sind als die bei der elektrischen Wanderung der Kolloidteilchen von COTTON und MOUTON[1] u. a. gefundenen Werte von $(2-4) \cdot 10^{-4}$ cm/sek bei einem Potentialgefälle von 1 Volt pro Zentimeter, ist auch die Annahme der Wirkung elektrischer Kräfte von der Hand zu weisen, denn es müßten sehr große elektrische Kräfte wirksam sein, um die bezeichneten Bewegungseffekte zu erzielen.

Eine weitere interessante theoretische Betrachtung knüpft SVEDBERG an die oben erwähnten Geschwindigkeitsbestimmungen von RAMSAY an.

Es ergaben Teilchen von $2,8 \cdot 10^{-12}$ g nach RAMSAY eine mittlere Geschwindigkeit von $1,4 \cdot 10^{-4}$ cm/sek;

Teilchen von $2,5 \cdot 10^{-15}$ g nach SVEDBERG eine mittlere Geschwindigkeit von $3 \cdot 10^{-2}$ cm/Sek.

Nach der kinetischen Theorie ist die Masse eines Platinmoleküls $1,95 \cdot 10^{-22}$ g; wird nun die Annahme gemacht, daß die Geschwindigkeit bei Verkleinerung der Masse der Teilchen in jedem Massenintervall, das annähernd dem von $2,8 \cdot 10^{-12} - 2,5 \cdot 10^{-15}$ g gleich ist, um gleichviel zunimmt, wie innerhalb dieses

[1] C. rend. 138. 1692. 1904.

Intervalls, so läßt sich aus der Masse des Platinmoleküls folgender Wert für seine Geschwindigkeit extrapolieren:

$$x = 7{,}6 \cdot 10^3 \text{ cm/sek} \quad .$$

Nach der kinetischen Theorie ist nun die Geschwindigkeit eines Platinmoleküls für die oben angewendete Versuchstemperatur von 18°

$$x_1 = 19{,}2 \cdot 10^3 \text{ cm/sek} \quad .$$

Aus der überraschenden Übereinstimmung dieser Werte schließt SVEDBERG, daß die Eigenbewegung feiner Teilchen in der Tat als eine Äußerung der allgemeinen Molekularbewegung der Materie anzusehen sei, was ja mit den oben angegebenen neueren theoretischen Annahmen über das Wesen dieses Phänomens völlig übereinstimmt.

SVEDBERG[1] versuchte außerdem die Ergebnisse seiner experimentellen Betrachtungen mit den Folgerungen der rein mathematischen Theorie EINSTEINS in Einklang zu bringen. Werden nach der von EINSTEIN gegebenen Formel für die auf p. 34 angegebenen Reihe von Platinsolen die Amplituden berechnet, so ergeben sich folgende Werte:

Lösungsmittel	t	$k \cdot 10^3$	$A \cdot 10^4$	$C = \frac{A \text{ gefunden}}{A \text{ berechnet}}$
Aceton	0,032	2,3	0,5	6,2
Äthylacetat	0,028	4,6	0,31	6,4
Amylacetat	0,026	5,9	0,27	5,6
Wasser	0,013	10,2	0,14	7,8
n-Propylalkohol	0,009	22,6	0,04	17,5

Vergleicht man diese Werte mit den in der Tabelle auf p. 34 zusammengestellten experimentell bestimmten Werten für die Weglänge, so zeigt es sich, daß die berechneten Werte zwar bedeutend kleiner sind, daß jedoch das Verhältnis C (in Kolumne 5 der obigen Tabelle) ziemlich konstant ist. Die von EINSTEIN aufgestellte Formel ist also bis auf eine Konstante mit den Ergebnissen SVEDBERG übereinstimmend. Der sehr abweichende Wert von C für n-Propylalkohol mag sich vielleicht durch die Ungenauigkeit der Beobachtung bei so minimalen Amplituden erklären.

Aus der EINSTEINschen Formel ist jedoch noch ein anderer Schluß zu ziehen. Bei konstanter Teilchengröße und Temperatur — Bedingungen, welche bei SVEDBERGs Versuchen eingehalten wurden (vgl. p. 33) — sind folgende Größen der oben angegebenen Formel für λ_x konstant:

$$P, T, R, N, \pi \quad .$$

Es läßt sich also die Formel für diesen Fall folgendermaßen schreiben:

$$\lambda_x = C_1 \sqrt{\frac{t}{k}} \quad .$$

und nach einer einfachen Transformation

$$\frac{\lambda_x}{t} = C_2 \cdot \frac{1}{\lambda_x \cdot k}$$

$\frac{\lambda_x}{t}$ ist jedoch die mittlere absolute Geschwindigkeit der Teilchenbewegung, und

[1] Ark. för Kemi, Min. och Geol. 2. Nr. 34. 1907.

diese ist für verschiedene Versuchsbedingungen konstant (vgl. Tabelle auf p. 34). Es muß also, da

$$\frac{\lambda_x}{t} = \text{konst.}$$

auch

$$C_2 \cdot \frac{1}{\lambda_x \cdot k} = \text{konst.}$$

oder

$$\lambda_x \cdot k = \text{konst.}$$

sein.

Letzteres ist bekanntlich die Gleichung einer Hyperbel; wie nun früher (p. 33) gezeigt wurde, ergibt sich tatsächlich auf Grund der experimentellen Befunde durch graphische Darstellung der Beziehung zwischen Viskosität und Bewegungsamplitude eine hyperbolische Kurve, so daß auch in dieser Hinsicht die Ergebnisse der theoretischen Betrachtungen EINSTEINs sich sehr gut mit jenen der SVEDBERGschen Experimentalforschungen vereinbaren lassen.

Während man den Erscheinungen der Molekularbewegung früher nur ein allgemeines Interesse zuwandte, scheint es nach den Ergebnissen der neueren Forschungen, daß diese Erscheinung speziell mit bestimmten Ergebnissen und Fragen der Kolloidforschung, so mit dem Auftreten des von BREDIG so genannten pseudosmotischen Druckes und mit der Ursache der Stabilität von kolloidalen Lösungen und Suspensionen kleiner Teilchen in engem Zusammenhang steht. Hierüber wird näheres an späterer Stelle berichtet.

6. Die elektrische Kataphorese.[1]

a) Allgemeines.

Ein nicht zu schwacher elektrischer Strom besitzt die Fähigkeit, die Flüssigkeitsmengen, welche sich in den engen Poren eines quer zu den Stromlinien angeordneten Tondiaphragmas befinden, fortzuführen und zwar bei wäßrigen Flüssigkeiten in der Richtung des Stromes.

Befindet sich daher eine poröse Tonzelle in einem Bade von schwach leitender Flüssigkeit zwischen den Elektroden, so dringt infolge der oben bezeichneten Wirkung des Stromes die Flüssigkeit durch die Poren hindurch in den Kathodenraum ein, so daß sie an der Anode sinkt und an der Kathode steigt, solange, bis sich eine bestimmte Niveaudifferenz einstellt. Infolge der äußerlichen Analogie dieser Erscheinung mit dem Vorgange der Endosmose zwischen Lösung und reinem Lösungsmittel durch eine poröse Scheidewand, wobei durch Eindringen des Lösungsmittels in den Raum, der die Lösung enthält, ebenfalls eine bestimmte Niveaudifferenz auftritt, wurde der beschriebene Vorgang als Elektroosmose, auch elektrische Überführung oder Kataphorese bezeichnet.

Schon im Jahre 1809 hatte REUSS[2] diese Erscheinung beobachtet; jedoch erst die Untersuchungen von G. WIEDEMANN[3] stellten auf experimentellem Wege die Gesetze der elektrischen Endosmose fest. Durch Messung der Flüssigkeitsmengen, welche infolge der Konvektion durch den Strom in den Kathodenraum unter verschiedenen Versuchsbedingungen getrieben werden, ergab sich, daß bei derselben Flüssigkeit in gleichen Zeiten der Stromstärke proportionale Mengen durch dasselbe Diaphragma gedrückt werden, und daß ferner bei gleicher Stromstärke

[1] Die einschlägige Literatur findet sich in: WIEDEMANN, Die Lehre von der Elektrizität. 1893. Band I. p. 993—1019; WINKELMANN, Handbuch der Physik. Band III (1). p. 493—516; G. BREDIG, Ber. des V. intern. Kongr. f. angew. Chem. Berlin. 1904. Band IV. p. 643—652; F. FOERSTER, Elektrochemie wässeriger Lösungen, dieses Handbuch, Band I. 1905. p. 87—96. — [2] Mém. de la soc. des natural. Moscou. 2. 327. 1809. — [3] Ann. Phys. (2) 87. 321. 1852.

durchgeführte Flüssigkeitsmenge weder von der Größe der Oberfläche noch
ı der Dicke der Tonplatte abhängt.

Bei weiteren Versuchen wurde nicht die in den Kathodenraum ausfließende
ıssigkeitsmenge, sondern der hydrostatische Druck gemessen, welcher notwendig
r, um die Flüssigkeit am Eindringen in den Kathodenraum zu hindern. Dieser
›bachtete hydrostatische Druck, für den die Druckhöhe h eines an den
ıthodenraum zweckmäßig angesetzten Quecksilbermanometers ein Maß gibt,
tspricht demnach dem elektroosmotischen Druck den der Strom hervorruft.
e Versuche mit Kupfervitriollösungen verschiedener Konzentration ergaben nun
gendes; wenn q den Querschnitt, d die Dicke des Diaphragmas, J die Strom-
ensität und s den spezifischen Leitungswiderstand der Flüssigkeit bezeichnet, so ist

$$h = k\frac{J \cdot s \cdot d}{q} \quad .$$

Da nun $\frac{s\,d}{q}$ dem elektrischen Widerstand des mit der Flüssigkeit getränkten
aphragmas proportional ist, folgt aus dem OHMschen Gesetz, wenn ε die Po-
ıtialdifferenz zwischen beiden Seiten der Tonzelle ist, daß

$$\varepsilon = k' \cdot \frac{J \cdot s \cdot d}{q} \quad ,$$

her

$$\varepsilon = K \cdot h \quad .$$

Die Druckhöhe, daher auch der elektroosmotische Druck ist der Potential-
ferenz zwischen beiden Seiten des Diaphragmas proportional.

QUINCKE [1] beobachtete fernerhin das Verhalten von Flüssigkeiten in Kapil-
en unter dem Einfluß des Stromes und erbrachte durch Feststellung der
tsache, daß auch für diese Versuchsanordnung die von WIEDEMANN gefun-
nen Gesetzmäßigkeiten im allgemeinen gelten, den bis dahin fehlenden Beweis,
ß die elektroosmotischen Erscheinungen tatsächlich einer direkten Wirkung des
omes zuzuschreiben sind, was bis dahin, da man bei Abwesenheit eines Dia-
ragmas diese Vorgänge nicht beobachten konnte, von verschiedenen Forschern
stritten wurde. Die weiteren Untersuchungen QUINCKES stellten jedoch auch
t, daß die Steighöhe mit abnehmendem Querschnitt und mit zunehmender
erfläche der Kapillare zunimmt und daß nicht nur die Steighöhe sondern
gar die Richtung der Fortführung ganz besonders vom Material der Kapillare
d der Natur der eingeschlossenen Flüssigkeit abhängt. Terpentinöl wird z. B.
einer Glaskapillare zur Anode, in einer mit Schwefel bekleideten Röhre zur
ıthode geführt; Alkohol zeigt Endosmose in der Richtung des Stromes, eine
stimmte, wahrscheinlich etwas verunreinigte Sorte wies jedoch Fortführung zur
ode auf. Dabei ist bemerkenswert, daß die Gesetze für Flüssigkeiten, welche
der Richtung der negativen Elektrizität fortgeführt werden, ebenso gelten,
: für die früher erwähnten wässrigen Flüssigkeiten, die nach der Kathode fort-
führt werden.

Es tritt also in jedem Falle eine relative räumliche Verschiebung des festen
rpers gegen die eingeschlossene Flüssigkeit durch die Wirkung des Stromes
. In den bisher erwähnten Fällen war das Diaphragma, resp. die Kapillare
ert, die Flüssigkeit dagegen beweglich. Ist jedoch der feste Körper in Form
es feinen Pulvers in der Flüssigkeit verteilt, so wird sich die fortführende
kung des Stromes in einer Bewegung des festen Körpers gegen die Flüssig-
smasse äußern. In wäßrigen Flüssigkeiten, die nach früherer Ausführung
ch ein feststehendes Diaphragma nach der Kathode wandern, bewegt sich

[1] Ann. Phys. (2) 113. 513—598. 1801.

daher ein suspendierter fester Körper zur Anode, im umgekehrten Falle nach der Kathode.

Diese Erscheinung der Fortführung suspendierter Teilchen durch den elektrischen Strom war schon lange bekannt, jedoch erst die Arbeiten QUINCKES (l. c.) stellten die Bedingungen fest, unter denen sie auftrat. Durch Beobachtung von in Flüssigkeit suspendierten Lykopodiumteilchen, die in einer Kapillare unter dem Einflusse bestimmter elektrischer Ströme wanderten, wurde gefunden, daß die Geschwindigkeit der Teilchen proportional der Stromintensität ist, jedoch nicht von ihrer gegenseitigen Entfernung, von den Elektroden und der elektromotorischen Kraft abhängt. In Wasser verteilt wandern die meisten Körper zur Anode, in Terpentinöl jedoch zur Kathode; es zeigt sich also auch hier der bestimmende Einfluß des Materials der beiden sich berührenden Körper auf die Richtung der Fortführung.

Um die Erscheinungen der elektrischen Endosmose sowie der Wanderung suspendierter Teilchen zu erklären, nahm QUINCKE an, daß sich in derartigen heterogenen Systemen die beiden Bestandteile an ihrer Berührungsfläche gegenseitig elektrisch laden. Bei wässrigen Flüssigkeiten ladet sich der feste Anteil negativ, der angrenzende flüssige positiv. Ist nun ein derartiges System in eine Strombahn eingeschaltet, so werden die negativ geladenen festen Teilchen suchen, zur Anode zu gelangen, während die positiv geladenen Teile der Flüssigkeit gegen die Kathode strömen. Ist nun der feste Körper in Form einer Zelle, in deren zahlreichen Poren sich eben diese gegenseitigen Ladungen der sich berührenden Schichten vollziehen, zwischen den beiden Polen fixiert, so wird nur eine Verschiebung der flüssigen Teilchen gegen die feste Berührungsfläche und zwar in der Richtung zur Kathode stattfinden können. Im anderen Falle, wenn die festen Teilchen beweglich sind, wird sich die relative Verschiebung der Anteile des Systems durch die Bewegung der festen Teilchen zur Anode äußern.

Die QUINCKEschen Ansichten erhielten durch die mathematische Theorie von v. HELMHOLTZ,[1] welche alle Erscheinungen der Elektroosmose in ausführlicher Weise verfolgt, eine wesentliche Stütze sowie auch eine entsprechende Modifikation.

Nach v. HELMHOLTZ stehen Flüssigkeit und Wand in ähnlichem Gegensatze wie ein Reibzeug und der geriebene Körper. Es bilden sich also längs der Begrenzungsfläche in sehr geringer Entfernung voneinander zwei elektrische Schichten, deren eine ebensoviel + Elektrizität enthält als die andere —, so daß sich nach außenhin keine Wirkung zeigt. Unter dem Einflusse eines Potentialgefälles verschieben sich die beiden Schichten gegeneinander, so daß, falls die Doppelschicht in die Grenzfläche zweier Körper fällt, die relativ beweglich sind, die Bewegungserscheinungen auftreten, die sich z. B. als Elektroendosmose durch Kapillaren und Überführung suspendierter Teilchen äußern. Befindet sich also eine wässrige Flüssigkeit in einer Tonkapillare, so bildet sich längs der Grenzfläche eine Doppelschicht aus, das Potential der Flüssigkeit ist positiv, das der Röhrenwand negativ. Ein elektrischer Strom verschiebt die elektrisch geladenen Flüssigkeitsteile, die nicht direkt an der Wand liegen, durch die innere Reibung kommen auch die anderen Teile des Querschnittes in Bewegung und so kommt die elektrische Endosmose zustande.

Die mathematische Behandlung dieser Vorgänge führte zu Gesetzen, welche sich den Versuchsergebnissen von WIEDEMANN und QUINCKE gut anpaßten. Auf die Einzelheiten der analytischen Betrachtungen kann hier nicht eingegangen werden; für die Strömung einer Flüssigkeit durch enge Röhren, welche unter dem hydrostatischen Drucke P stattfindet, konnte HELMHOLTZ bezüglich der elektromotorischen Kraft E, welche unter dem Einfluß der Potentialdifferenz der Doppelschicht Δ auftritt, folgende Gesetzmäßigkeit ableiten:

[1] Ann. Phys. (3) 7. 337. 1879.

$$E = \frac{P\sigma}{4\pi\eta} \cdot \Delta \quad ,$$

›edeutet hierin den spezifischen Widerstand der Flüssigkeit, η deren Reibungs-
:ffizienten.

Andererseits ergab sich für den hydrostatischen Druck P, welcher in einem
gen Rohr vom Radius r durch einen Strom von der elektromotorischen Kraft A
:eugt wird, folgende Beziehung:

$$P = \frac{2\Delta}{r^2\pi} \cdot A \quad . \tag{1}$$

DORN[1] hat versucht, die Ergebnisse der HELMHOLTZschen Theorie experi-
:ntell nachzuprüfen. Es haben sich hierbei für einige spezielle Fälle sowohl
züglich des Maßes der Potentialdifferenz Δ, als auch bezüglich der Größe des
drostatischen Druckes (die Steighöhe infolge der Elektroosmose) auf experi-
:ntellem Wege Werte ergeben, welche im allgemeinen gut mit den errechneten
erten übereinstimmen.

Bemerkenswert sind ferner die theoretischen Betrachtungen, welche M. VON
IOLUCHOWSKI[2] über die Erscheinungen der elektrischen Endosmose veröffent-
ht hat, weil sie von wesentlich allgemeineren Voraussetzungen ausgehen als
: Theorien von HELMHOLTZ, und Ergebnisse fördern, welche weitgehende Über-
ıstimmung mit der Erfahrung zeigen.

Auf Grund von Überlegungen, deren Einzelheiten hier nicht auseinander-
setzt werden können, gelangt dieser Forscher zu folgendem allgemeinen Aus-
uck für die Flüssigkeitsmenge M, welche unter der Wirkung eines Stromes
n der Intensität J durch ein Diaphragma transportiert wird:

$$M = \frac{\Delta}{4\pi\eta} \cdot J\sigma \quad . \tag{2}$$

e Bezeichnungen Δ, η und σ haben dieselbe Bedeutung, welche früher an-
geben wurde.

Hieraus kann der elektroosmotische Druck P, welcher in einem Diaphragma
n homogener Struktur durch den oben gekennzeichneten Strom erzeugt wird, zu:

$$P = \frac{\Delta}{4\pi} \cdot CJ\sigma \tag{3}$$

geleitet werden. C ist hierbei eine Konstante, welche von der Dicke d und
m Querschnitt q des Diaphragmas in der Weise abhängt, daß

$$C = c \cdot \frac{d}{q} \quad .$$

ergibt sich also hieraus für den elektroosmotischen Druck die Beziehung:

$$P = \frac{\Delta}{4\pi} \cdot c \cdot \frac{d}{q} \cdot J\sigma \quad ,$$

: welcher weiter folgt:

$$P = c_1 \cdot \frac{Jd}{q} \cdot \sigma \quad , \tag{4}$$

[1] Ann. Phys. (3) 9. 513. 1880; 10. 46. 1880. Vgl. auch WINKELMANN, Handb. d.
sik (2. Aufl.). IV. 955. 1905. — [2] Bull. Acad. d. Sciences d. Cracovie. 1903. 182—199.

eine Gesetzmäßigkeit, welche mit den von WIEDEMANN auf experimentellem Wege gefundenen Gesetzen für die Steighöhen von Flüssigkeiten infolge des elektroosmotischen Druckes (vgl. p. 37) im allgemeinen übereinstimmt.

Die angegebene allgemeine Formel für die Erscheinungen der elektrischen Endosmose läßt sich aber andererseits auch in einfacher Weise mit jener von HELMHOLTZ in Einklang bringen, wenn berücksichtigt wird, daß letztere für die in engen Röhren auftretenden Erscheinungen abgeleitet wurde. Für den Durchfluß von Flüssigkeiten durch ein Kapillarrohr gilt das POISEUILLEsche Gesetz, welches, auf vorliegenden Fall angewendet, für die Konstante C den Wert:

$$C = \frac{8\,l}{r^4 \pi}$$

liefert, wenn r wieder den Radius, l die Länge des durchflossenen Kapillarrohres angibt. Ferner ergibt das OHMsche Gesetz folgende Beziehung:

$$\sigma J = \frac{r^2 \pi}{l} \cdot A \quad .$$

A bedeutet, wie oben gezeigt, die elektromotorische Kraft, σ den spezifischen Widerstand der Flüssigkeit.

Unter Berücksichtigung dieser Gesetzmäßigkeiten folgt aus der allgemeinen Formel für P (3) der Wert:

$$P = \frac{\varDelta}{4\pi} \cdot \frac{8\,l}{r^4 \pi} \cdot \frac{r^2 \pi}{l} \cdot A$$

oder

$$P = \frac{2\,\varDelta}{r^2 \pi} \cdot A \quad .$$

Diese Gleichung stimmt vollständig mit der oben angegebenen (1), von HELMHOLTZ abgeleiteten, überein, so daß letztere gewissermaßen als ein spezieller Fall der allgemeinen, von v. SMOLUCHOWSKI abgeleiteten Theorie der elektrischen Endosmose angesehen werden kann.

Es sei hier bemerkt, daß nach neueren Anschauungen von J. BILLITZER[1] bezüglich der Gesetze der Wanderung suspendierter Teilchen im Stromgefälle gewisse Abänderungen der HELMHOLTZschen Theorie angezeigt erschienen; hierüber wird weiter unten ausführlicher berichtet werden.

Für die Fortführung kleiner Teilchen durch den Strom — jene besondere Erscheinung der elektrischen Endosmose, welche für die Kolloidforschung das wesentlichste Interesse besitzt — konnte v. SMOLUCHOWSKI auf Grund seiner allgemeinen Theorie folgendes Gesetz ableiten. Ein kleines, in einer ruhenden Flüssigkeit (Wasser) schwebendes Teilchen wird mit der Geschwindigkeit u

$$u = c \cdot \frac{\varDelta}{4\pi\eta}$$

in der Richtung gegen die Anode geführt, wo c das Potentialgefälle bedeutet, während $\varDelta$ und η die weiter oben angegebene Bedeutung haben.

Diese Gesetzmäßigkeit bestätigt im allgemeinen die bereits erwähnten Beobachtungen QUINCKES (cf. p. 38) über die Fortführung suspendierter Teilchen. Die Tatsache, daß die Bewegung kleiner Teilchen in Terpentinöl im entgegengesetzten Sinne stattfindet wie in Wasser, also nach der Kathode, läßt sich einfach so deuten, daß der Wert der Potentialdifferenz $\varDelta$ in diesem Falle das umgekehrte Vorzeichen hat.

[1] Ann. Phys. (4) **11**. 902—636. 1903.

Die Potentialdifferenz der Doppelschicht, der Sinn der gegenseitigen Ladung .er sich berührenden Stoffe hängt also wesentlich von deren stofflicher Natur Die Theorie gibt keine Antwort auf die Frage, warum sich feste Körper Wasser zumeist **negativ**, in Terpentinöl dagegen **positiv** laden, wie schon :NCKE gefunden hatte. Ein Urteil über den Ladungssinn zweier Medien ge- tet meistens die von A. COEHN [1] auf empirischem Wege gefundene Gesetz- ßigkeit, daß sich der Stoff mit der höheren Dielektrizitätskonstante stets itiv gegen den anderen ladet. Die Dielektrizitätskonstante des Terpentinöls 2,23, jene des Glases 4 — 7, daher ladet sich bei Berührung das Glas positiv l wandert, falls es als feines Pulver im Terpentinöl verteilt ist, zur Kathode. lererseits ist die Dielektrizitätskonstante des Wassers 80, also so hoch, daß allen bekannten Stoffen nur Blausäure und Hydroperoxyd eine höhere be- en; daher sagt die oben angegebene Regel aus, daß nicht nur Glas, sondern meisten anderen in Wasser suspendierten Körper sich negativ laden und ngemäß zur Anode wandern.

Diese rein empirische Gesetzmäßigkeit gilt jedoch nach den Ausführungen A. COEHN (s. oben) und A. HEYDWEILLER [2] nicht für metallische Medien.

b) Elektrische Fortführung mechanischer Suspensionen.

Die elektrische Fortführung von Teilchen, die in einer Flüssigkeit verteilt l, wurde zunächst bei **mechanischen Suspensionen** beobachtet. Schon REUSS c.) fand, daß Tonteilchen im Wasser unter der Wirkung des Stromes zur itiven Elektrode wandern. JÜRGENSEN [3] wies mittels des Mikroskops die vegung kleiner Teilchen von Karmin, Stärke usw. in Wasser nach und QUINCKE [4] ersuchte in seiner mehrfach erwähnten Arbeit eine Reihe in Wasser fein ver- ter Stoffe, Platin, Quarz, Feldspat, Ton, Kaolin, Schwefel, Baumwolle, Stärke, :opodium, Elfenbein usw., ferner auch Gasbläschen von Luft, Sauerstoff, Wasser- f, Äthylen, endlich durch Schütteln fein verteiltes Terpentinöl und Elayl. **Alle** se Stoffe werden **im Sinne** des Stromes fortgeführt; in Terpentinöl suspendiert, regt sich Schwefel wie im Wasser zur Anode, alle anderen untersuchten Stoffe regen sich jedoch zur Kathode. — E. REITLINGER und J. KRAUS [5] fanden, beim Durchgehen des Stromes durch Terpentinöl, in welchem Kork- und wefelteilchen verteilt sind, der Kork zum negativen, der Schwefel zum posi- n Pol wandert; wird zwischen die Pole ein Papierdiaphragma gesetzt, so be- kt es sich daher an der dem positiven Pol zugewendeten Seite mit Kork, an anderen mit Schwefel. — Zu ähnlichen Ergebnissen führten ferner die Ver- ie von W. HOLTZ [6] mit Suspensionen von Lycopodium, Schwefel, Zinnober Schwefelantimon in Äther; unter dem Einflusse des Stromes hängt sich opodium in einem dicken Wulst an den negativen Pol, die drei anderen fe umgeben in ähnlicher Weise den positiven Pol. Wird fein gepulverter unstein, Smirgel, Zinnober usw. in Petroleum, Benzol oder Äther suspendiert, ordnen sich diese Körper bei Stromdurchgang in eigentümlichen Kurven an.

W. SPRING [7] untersuchte trübe Medien, die aus reinem Wasser und sus- dierter Kieselsäure, Kaolinmasse oder Humussubstanz bestanden und fand on unter Einwirkung schwacher Ströme eine Klärung infolge elektrischer Kata- rese.

In neuester Zeit wurden auch Vorschläge zur technischen Anwendung der ttroosmose zum Zwecke der rationellen Trocknung schwer filtrierbarer brei-

[1] Ann. Phys. (3) **64.** 217—232. 1898. — [2] Ann. Phys. (3) **66.** 535. 1898. — [3] BOIS-REYMONDS Arch. 1860. 573. — [4] Ann. Phys. (2) **113.** 513—598. 1861. — ien. Ber. **46.** II. 367—389. 1862. — [6] Ann. Phys. (2) Suppl. **7.** 490. 1876. — [7] Bull. Acad. roy. de Belg. (3) **35.** 780—784. 1898.

förmiger Gemische gemacht. GRAF B. SCHWERIN[1] konnte auf diese Weise Alizarinpaste und insbesondere schwer trockenbaren Torfbrei vom Wasser befreien, indem die breiigen Massen zwischen die Pole eines Stromes von höherer Spannung gebracht werden; der feste Körper setzt sich an der Anode in kompakten Massen an, während das Wasser abfließt. Urteile über die praktische Verwendbarkeit des theoretisch sehr interessanten Verfahrens zur Trocknung von Torf liegen nach B. TACKE[2] bisher nicht vor.

c) Elektrische Kataphorese kolloidaler Lösungen.

Die Erscheinungen und Gesetze der elektrischen Kataphorese sind für die Kolloidforschung deshalb von größter Bedeutung, weil die meisten kolloidalen Lösungen im elektrischen Stromgefälle ganz ähnliche Wanderung zeigen wie die gröberen Suspensionen und weil die experimentelle Forschung über die elektroosmotischen Erscheinungen bei kolloidalen Solen sehr wichtige Anhaltspunkte für die Theorie der Kolloidalgebilde geliefert hat.

H. PICTON und E. LINDER[3] stellten zuerst Versuche über den Einfluß des elektrischen Stromes auf kolloidale Lösungen an und fanden, daß eine Bewegung stattfindet, deren Richtung durch die chemische Natur des betreffenden Kolloids bestimmt wird. Eisenhydroxydsol (basisch) zeigt Bewegung mit dem positiven, Arsensulfidsol (sauer) mit dem negativen Strom. — F. ROEVER[4] fand, daß ein in einer Gerbstofflösung erzeugtes Potentialgefälle den Gerbstoff aus der Lösung nach den Häuten hintreibt. — A. COEHN[5] zeigte, daß Tannin, Stärke, Karamel und ähnliche Kolloide in wässriger Lösung wie Suspensionen zur Anode wandern; ganz chlorfreies Eisenhydroxydsol wandert teils zur Anode, teils wandert eine heller gefärbte Schicht rascher zur Kathode. — A. LOTTERMOSER und E. VON MEYER[6] fanden, daß beim Durchgange des Stromes durch Silberhydrosol an der Kathode Ausscheidung von grauem, schwammigen Silber stattfindet, während an der Anode ein schwarzbrauner Schlamm zurückbleibt.

R. ZSIGMONDY[7] beobachtete, daß Goldhydrosol eine Wanderung mit der negativen Elektrizität zeigt und daß sich am positiven Pol metallisches Gold absetzt; er schrieb anfangs diese Erscheinung einer elektrolytischen Wirkung des Stromes zu, während K. STOECKL und L. VANINO[8] sich gegen diese Auffassung wandten und in der Wanderung des Goldes eine elektroosmotische Erscheinung erkannten.

Besonders interessant sind die Ergebnisse der Untersuchung von W. B. HARDY[9] über den Einfluß des Stromes auf Eiweißlösungen. Durch eine geringe Menge Alkali wird das Koagulum von Hühnereiweiß peptisiert; passiert nun der Strom eine derartige alkalische Eiweißlösung, die sich in einem U-rohr befindet, so wandert ein [illegible] weißes Koagulum zur Anode. Wird jedoch eine saure Eiweißlösung verwendet, so wandern die Teilchen mit dem positiven Strom zur Kathode, während in einer neutralen Lösung unter dem Einflusse des Stromes eine kaum bemerkbare Wanderung auftritt. Demgemäß laden sich die Teilchen einer alkalischen Eiweißlösung negativ, [illegible] einer sauren Lösung positiv gegen das Wasser. Ist hingegen die Flüssigkeit neutral, so besteht nur eine geringe Potentialdifferenz zwischen Wasser und Teilchen; beide bilden also eine elektrisch homogene Masse.

[illegible] W. PAULI[10] durch Überführungsversuche [illegible] indem die Lösung in drei

[1] [illegible] Chem. [illegible] Bd. IV, p. 655—656; D.R.P. [illegible] — [2] [illegible] Chem. [illegible] — [3] Journ. Chem. Soc. [illegible] — [4] [illegible] — [5] Z. f. Elektr. 4, 63—67. [illegible] — [6] [illegible] 4, [illegible] 1898. — [7] [illegible] — [8] [illegible] 24, [illegible] — [10] Beitr. [illegible]

:inander verbundene Gefäße gebracht wurde, worauf der Strom durch längere : (3—48 Stunden) einwirkte. Sodann wurden den Gefäßen Proben entnommen l durch Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL die eingetretenen Änderungen Eiweißgehaltes ermittelt.

Hierbei zeigte es sich, daß lange dialysierte, elektrolytfreie Eiweißstoffe ine Kataphorese, daher auch keine nachweisbare elektrische Ladung weisen. Säuren und saure Salze erteilen dem Eiweiß positive, Laugen hin- ;en negative Ladung. Neutrale Salze bleiben ohne Wirkung auf dialysiertes reiß und vermögen ihm keine Ladung zu erteilen.

Nach W. SPRING [1] zeigen verschiedene Kolloide folgende Wanderungs- ;cheinungen:

Zur Kathode wandern:	Zur Anode wandern:
Ferrihydroxyd	Koll. Silber, Gold, Platin
Kadmiumhydroxyd	Schwefel
Methylviolett	Schwefelarsen
Methylenblau	Schwefelantimon
Magdalarot	Schwefelkupfer
Kieselsäure	Schwefelblei
	Schwefelkadmium
	Chlorsilber
	Anilinblau
	Indigo
	Methylanilin grün
	Eosin
	Fuchsin
	Mastix
	Gummigutt

Nach den Versuchen von A. LOTTERMOSER [2] scheiden sich die Kolloide ter dem Einflusse des Stromes je nach ihrer Natur an verschiedenen Polen s, und zwar:

An der Anode:	An der Kathode:
Die Metallhydrosole und deren Verbindungen, z. B. Jodsilber;	Ferrihydroxyd
	Aluminiumhydroxyd
	Chromhydroxyd
Kieselsäure	Titansäure
Zinnsäure	Thoriumhydroxyd

J. BILLITZER [3] untersuchte die Wanderung von kolloidalem Platin und lte fest, daß es negativ gegen das Wasser geladen ist. Durch gewisse Zu- ze (z. B. Alkohol) gelang es ihm jedoch, die Potentialdifferenz des Platins :en die Flüssigkeit zum Verschwinden zu bringen, ja sogar umzukehren, wäh- d bei Zusatz eines Elektrolyten (KCl) die Potentialdifferenz unverändert blieb.

W. BILTZ [4] stellte eine Reihe von Versuchen mit reinen, dialysierten Hy- solen an und fand ebenfalls, daß im allgemeinen Hydroxylverbindungen itiv geladen sind, während die übrigen Kolloide unabhängig von ihrer che- chen Natur gegen Wasser negative Ladung tragen. Die Versuchsresultate en sich in der folgenden Zusammenstellung:

[1] Bull. Acad. Roy. Belg. (3) 35. 780—784. 1898. — [2] „Anorganische Kolloide." p. 76.
[3] Z. f. Elektr. 8. 638—642. 1902. — [4] Ber. 37. 1095—1116. 1904.

Negative Hydrosole (wandern zur Anode)	Positive Hydrosole (wandern zur Kathode)
Platin (nach BREDIG)	Ferrihydroxyd
Gold (nach ZSIGMONDY)	Aluminiumhydroxyd
Selen	Chromhydroxyd
Schwefelkadmium	Thoriumhydroxyd
Schwefelantimon	Zirkoniumhydroxyd
Schwefelarsen	Cerihydroxyd
Zinnsäure	
Molybdänblau	
Wolframblau	
Vanadinpentoxyd	

Kieselsäurelösung erwies sich bei quantitativen Überführungsversuchen als negativ geladen.

Wie aus den mitgeteilten experimentellen Tatsachen hervorgeht, besteht bei allen Hydrosolen eine elektrische Potentialdifferenz zwischen Kolloidteilchen und Wasser. Folgen nun die Hydrosole der Metalle, Metallsulfide, sauren Oxyde usw. vollständig den Gesetzen, welche bezüglich der elektrischen Fortführung in mechanischen Suspensionen als bestehend erwiesen wurden, so zeigt sich bei den positiv geladenen Hydrosolen eine Abweichung, indem sich hier eine elektrostatische Potentialdifferenz ausbildet, bei der das Wasser trotz seiner hohen Dielektrizitätskonstante (vgl. die COEHNsche Regel p. 41), negativ geladen ist. Die Art des Zustandekommens dieser Potentialdifferenz ist nicht aufgeklärt; möglicherweise bringen die neueren Untersuchungen über die Änderung der Wanderungsrichtung durch bestimmte Wahl von Zusätzen Klarheit über diese Frage. Die oben erwähnten Arbeiten von W. B. HARDY und J. BILLITZER waren hierfür zunächst grundlegend und hatten, wie später gezeigt wird, auch in anderer Beziehung zu wichtigen theoretischen Folgerungen geführt. Weitere wichtige Ergebnisse lieferten die Untersuchungen von J. PERRIN,[1] aus denen die bedeutsame Tatsache hervorgeht, daß Größe und Vorzeichen der elektrischen Osmose und Elektrisierung durch Kontakt bei Anwendung des Wassers als Medium durch geringe Spuren gewisser Ionen beeinflußt werden. Ein in neutralem Wasser neutraler poröser Stoff ladet sich in Wasser, das 1 Molekül Säure auf 5 Millionen Moleküle Wasser enthält, positiv, in schwach basischem Wasser hingegen negativ. Die Versuche wurden mit porösen Pulvern von violettem Chromchlorid, CoO, ZnO, ZnS, NiO, CuO usw. angestellt, wobei die Tatsache erkannt wurde, daß namentlich der Einfluß von $H^{\cdot}$ und OH'-Ionen so bedeutend ist, daß er die Empfindlichkeit von Indikatorreaktionen übertrifft. Einwertige Ionen ($Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, Cl', NO_3' usw.) sind weniger wirksam; mehrwertige Ionen zeigen je nach ihrer Ladung verschiedene Wirksamkeit, Kationen beeinflussen die Wirkung gleichzeitig vorhandener $H^{\cdot}$-Ionen nicht, setzen jedoch die von OH'-Ionen stark herab, ebenso paralysieren mehrwertige Anionen die Wirkung des $H^{\cdot}$-Ions. Untersucht wurden diesbezüglich Mg, Ca, Ba, Co, Mn, Co; SO_4, CO_3, C_2O_4, PO_4, usw.

Im Anschlusse an die eben dargelegten Wirkungen des Stromes, welche sich in der Fortführung feiner Teilchen nach einem der Pole äußern, möge auf einige Versuche hingewiesen werden, bei denen gewissermaßen eine Abstoßung der Teilchen von beiden Elektroden stattfindet. Derartige Beobachtungen wurden von O. LEHMANN[2] bei Suspensionen in Gelatine und von J. C. BLAKE[3] bei kolloidaler Goldlösung gemacht. Wird z. B. Goldhydrosol in ein U-rohr gebracht,

[1] C. rend. **136**. 1388—1391. 1903; **137**. 513—514, 564—566. 1903. — [2] Z. phys. Ch. **14**. 301—316. 1894. — [3] Sill. Ann. Journ. (4) **16**. 433—441. 1903; Z. anorg. Ch. **39**. 72—83. 1904.

sammelt sich, falls mittels zweier in die Schenkel eingeführter Elektroden ein ɔnstanter Strom durchgeleitet wird, nach einiger Zeit zwischen den Polen an ɛr Biegung des U-rohres eine rote Wolke von Gold an, welche sich in reinem /asser wieder leicht zu Goldhydrosol löst. BLAKE erklärt diese Erscheinung so, aß die ursprünglich negativ geladenen Goldteilchen ihre Ladung an der Anode bgeben und sich dann mit + Ladung entfernen; indem diese zurückwandernden 'eile den — Teilchen begegnen bilden die beiden eine Art von Verbindung ɪtgegengesetzt geladener Partikeln, welche sich eben in der Wolkenbildung vischen den Elektroden äußert.

7. Elektrische Leitfähigkeit kolloidaler Lösungen.

Alle Versuche, die elektrische Leitfähigkeit kolloidaler Sole zu bestimmen, :gaben, daß diese fast immer einen gewissen, wenn auch sehr geringen etrag erreicht. Die Frage, ob diese Leitfähigkeit in der Bewegung der geladenen 'eilchen zu einer der Elektroden oder in den vorhandenen geringen Mengen ɔn Elektrolyten ihre Ursache hat, ist nicht völlig entschieden, doch neigen die .nsichten im allgemeinen der Annahme des letzterwähnten Grundes zu.

C. BARUS und E. A. SCHNEIDER [1] hatten bereits gefunden, daß Silber-ydrosol fast ein vollkommener Isolator ist, so daß seine minimale Leitfähigkeit en unvermeidlichen Verunreinigungen durch Elektrolyte zuzuschreiben sei.

J. BILLITZER [2] konnte die Leitfähigkeit von kolloidaler Platinlösung messen nd ermittelte experimentell, daß das zerstäubte Metall die Leitfähigkeit des ver-endeten Wassers auf das 1,5fache bis 3fache vermehrt, wie aus folgenden .ngaben hervorgeht:

Leitfähigkeit des Wassers: $0{,}81 \cdot 10^{-6}$,
Leitfähigkeit des Platinhydrosols: $1{,}14 \cdot 10^{-6}$ bis $1{,}59 \cdot 10^{-6}$.

W. R. WHITNEY und J. C. BLAKE [3] beobachteten, daß die Leitfähigkeit von ɔlloidaler Goldlösung auch nach sehr langer Dialyse 5—6 mal so groß ist, als ie des Außenwassers.

G. E. MALFITANO [4] suchte der oben angedeuteten Frage näherzutreten, ob ie Leitfähigkeit den kolloidalen Teilchen selbst, oder den gelösten Verunreini-ɪngen zuzuschreiben sei. Die kolloidalen Lösungen wurden zu diesem Zwecke urch eine Kollodiummembrane, die alle Kolloidpartikelchen zurückhält, filtriert. s zeigte sich, daß die Leitfähigkeit vor und nach dem Filtrieren den gleichen /ert besitzt; sowohl bei Ferrichloridlösung (die hydrolytisch abgespaltenes Eisen-ydroxyd enthält) als auch bei Arsensulfidhydrosol und Eiweißlösung wurde die eitfähigkeit der Filtrate bestimmt und es ergab sich, trotzdem das Filter an-:hnliche Mengen von Kolloidniederschlag zurückhielt, nicht die geringste Ände-ɪng des Leitvermögens. Es folgt daraus, daß die gelösten Verunreinigungen die eitung bedingen, während die Partikelchen selbst daran keinen Anteil nehmen.

J. DUCLAUX [5] nimmt an, daß die geringe Leitfähigkeit kolloidaler Lösungen ɪm Teile verunreinigenden Elektrolyten, zum geringen Teile jedoch dem Trans-ɔrt einer kleinen Elektrizitätsmenge durch die im Stromgefälle sich bewegenden eilchen zuzuschreiben ist. Zur Ermittelung dieses Wertes wurde nach dem Vor-ɪnge von MALFITANO (s. oben) die kolloidale Lösung durch Kollodium filtriert ɪd die Leitfähigkeit dieses von Kolloidteilchen befreiten Mediums von dem eitvermögen des Kolloids abgezogen. Nach dieser Methode ergab sich zum eispiel, daß den kolloidalen Teilchen von Ferrihydroxyd eine spezifische Leit-higkeit von etwa $200 \cdot 10^{-6}$ zukommt.

---

[1] Z. phys. Ch. **8.** 278—298. 1891. — [2] Wien. Ber. **111.** 1393—1432. 1902. — [3] Journ. neric. Chem. Soc. **26.** 1339—1387. 1904. — [4] C. rend. **139.** 1221—1223. 1904. — C. rend. **140.** 1468—1471. 1905.

In jüngster Zeit hat W. PAULI [1] gefunden, daß Eiweiß, welches durch sorgfältigste Dialyse völlig gereinigt wurde, beinahe ein vollkommener Isolator ist; ein Strom von 250 Volt Spannung gab beim Durchgange durch eine derartige elektrolytarme Eiweißlösung nur 0,00002 Ampère. Wurde zu diesem Eiweiß nur eine minimale Menge Essigsäure zugesetzt, so daß der Gehalt der Flüssigkeit 0,005 normal war, so passierte unter denselben Versuchsbedingungen ein Strom von 0,0001 Ampère, ein Kochsalzzusatz bis zum Gehalte von 0,001 normal erhöhte die auftretende Stromstärke auf 0,00015 Ampère.

Diese Zahlen zeigen den wesentlichen Einfluß der geringsten verunreinigenden Elektrolytmengen auf die Leitfähigkeit des kolloidalen Mediums.

8. Zustandsänderungen kolloidaler Lösungen. Die Koagulation.

Wie schon mehrfach erwähnt wurde, ist es eines der charakteristischsten Kennzeichen kolloidaler Lösungen, daß durch gewisse Vorgänge der in scheinbar homogener Verteilung befindliche feste Körper zu größeren Aggregaten zusammentritt und sich mit einem Teil der Flüssigkeit, den er einschließt, von der Hauptmenge des flüssigen Mediums trennt.

Dieser Vorgang war schon GRAHAM bekannt; er sowie die älteren Forscher, welche sich mit Kolloiden beschäftigten, bezeichneten die derartig gebildete neue Form des Kolloids als „unlöslich geworden" (gel), zum Unterschied von der ursprünglichen „kolloidalen Lösung" (sol). Die Zustandsänderung selbst wurde, da sie an längst bekannte Reaktionen der Eiweißkörper erinnert, als Koagulation, wohl auch als Pektisation, Ausfällung, Ausflockung kolloidaler Sole bezeichnet.

Die Koagulation kolloidaler Lösungen kann durch Umstände der verschiedensten Art bewirkt werden. Manche Sole sind so unbeständig, daß sie nach kurzer oder längerer Zeit ohne jedes Hinzutun ausflocken. Durch Temperaturänderung (Erhitzen oder Gefrieren) werden viele kolloidale Lösungen ausgefällt, andere können hingegen lange Zeit gekocht werden, ohne sich zu verändern.

Durch Elektrolytzusatz werden die meisten Sole koaguliert, doch zeigen sich auch bei diesem Vorgang die verschiedenartigsten Erscheinungen. Kolloidale Metallösungen werden schon durch Spuren von Salzen ausgefällt, wobei sich die Aggregation der Teilchen oftmals durch charakteristische Farbenänderungen äußert. Lösungen von Eiweißkörpern werden dagegen nur durch bestimmte Salze koaguliert und sind gegen geringe Elektrolytmengen unempfindlicher als die Hydrosole der Metalle und Metallsulfide. Andere anorganische Hydrosole sind jedoch gegen Salze beständig, ja entstehen gerade durch Zufügung von geringen Elektrolytmengen zum Hydrogel.

Da das Verhalten der einzelnen kolloidalen Lösungen gegenüber Elektrolytzusätzen so überaus verschiedenartig und charakteristisch ist, wurde mehrfach vorgeschlagen, auf Grund dieser Verschiedenheit eine Einteilung der Kolloide in bestimmte Gruppen zu treffen. So pflegt man neuerdings nach dem Vorgange von J. PERRIN [2] die „hydrophilen Kolloide", welche durch Zufügung von Elektrolytspuren koaguliert werden von den „nichthydrophilen Kolloiden", die gegen Elektrolytzusatz wenig empfindlich sind, zu unterscheiden. Hierüber wird an späterer Stelle ausführlicher berichtet werden.

Die meisten anorganischen Kolloide werden durch Nichtelektrolyte nicht

[1] Beitr. z. chem. Phys. u. Path. 7. 531—547. 1906. — [2] Journ. de Chimie Phys. 3. 50. 1905.

koaguliert; Lösungen von Eiweißkörpern werden jedoch durch Alkohole, Phenole usw. ausgefällt.

Diese Fülle von Erscheinungen, für welche die eben angedeuteten Fälle nur einige Beispiele bieten, läßt sich nur nach folgendem allgemeinen Gesichtspunkte systematisch anordnen. Das unlösliche, ausgefällte Gel läßt sich entweder durch eine Umkehrung der Bildungsbedingungen wieder in das betreffende Sol überführen, die Zustandsänderung ist also reversibel; oder die Rückverwandlung des Gels in ein Sol ist durch einfache Mittel nicht mehr möglich, der Vorgang ist irreversibel.

Viele Experimentaluntersuchungen haben erwiesen, daß die Erscheinungen der irreversiblen Koagulation sich am reinsten bei anorganischen Hydrosolen, speziell bei jenen der Metalle und Metallsulfide zeigen. Bei den organischen Kolloiden, speziell den Eiweißkörpern bestehen kompliziertere Verhältnisse, indem unter ähnlichen Bedingungen reversible und auch irreversible Ausfällungen vorkommen. Es wird daher in der Folge die irreversible Koagulation anorganischer Kolloide getrennt von den physikalischen Zustandsänderungen organischer Kolloide erörtert.

Bezüglich der Nomenklatur der bei der Koagulation kolloidaler Sole entstehenden Gebilde möge erwähnt werden, daß nach dem Vorschlage von A. Lottermoser[1] die reversiblen Hydrogele auch als „feste Hydrosole", die hieraus entstehenden Hydrosole als „flüssige Hydrosole" bezeichnet werden.

A. Irreversible Koagulation anorganischer Hydrosole.

Der Vorgang der Ausfällung kolloidaler Lösungen durch verhältnismäßig geringe Mengen zugefügter Salze ist eine so auffällige Tatsache, daß zahlreiche Untersuchungen über den Mechanismus dieser Erscheinung, die dabei auftretenden Gesetzmäßigkeiten und anderen Vorgänge durchgeführt werden.

Wichtig ist zunächst die Kenntnis der von W. Spring[2] betonten Unterscheidung zweier Vorgänge nach dem Elektrolytzusatz: die kleinsten Teilchen des kolloidal gelösten Stoffes vereinigen sich zunächst zu größeren Flocken (Ausflockung), diese setzen sich dann unter dem Einfluß der Schwere ab (Sedimentation). Diese beiden Stufen des Koagulationsvorganges verlaufen unter Umständen gleichzeitig, da das Eintreten der zweiten Phase jedoch durch die Flockengröße und andere Einflüsse — wie Umschütteln, Geschwindigkeit des Zusetzens, Gehalt des Sols (vergl. H. Freundlich[3]) — bedingt wird, ist in den meisten Fällen nur die beginnende Ausflockung (Trübung des Sols) mit annähernder Sicherheit zu beobachten und auch diese Beobachtung unterliegt zur Erzielung vergleichbarer Ergebnisse gewissen Schwierigkeiten. Trotzdem ist es gelungen, eine Reihe interessanter Gesetzmäßigkeiten für die Koagulation anorganischer Hydrosole durch Elektrolyte zu finden.

a) Die Elektrolytschwelle.

Zahlreiche Versuche haben erwiesen, daß der zugefügte Elektrolyt eine bestimmte Minimalkonzentration, (den „Schwellenwert") übersteigen muß, um Koagulation zu bewirken. Bei manchen Elektrolyten ist diese allerdings sehr gering, bei anderen, schwächer wirkenden, muß sie höher gewählt werden.

Auch bei längerer Zeitdauer wirken Elektrolytmengen, welche unter dieser Grenze bleiben, auf das betreffende Hydrosol gar nicht ein, wie H. Freundlich[3] gezeigt hat. Wurde nämlich zu 100 ccm Arsensulfidhydrosol so viel KCl zugefügt, daß die Konzentration des letzteren 1,219 und 2,438 Millimol im Liter

[1] „Anorganische Kolloide". p. 2. — [2] Bull. Acad. Roy. Belg. (3) 38. 483—521. 1900. — [3] Z. phys. Ch. 44. 129—160. 1903.

betrug, so zeigte sich nach 340 Tagen weder äußerlich noch im Gehalte des Sols an As_2S_3 eine Veränderung gegen das von KCl freie Hydrosol. Eine kolloidale Lösung, die hingegen 3.9 Millimol im Liter enthielt, war in der gleichen Zeit so gut wie völlig ausgeflockt.

b) Die Fällungsregel.

Wie eben erwähnt wurde, zeigt es sich bei der Untersuchung der minimalen fällenden Menge Elektrolyt, daß manche Elektrolyte in ganz geringer Konzentration koagulieren — also eine intensive fällende Wirkung besitzen — während andere erst in größerer Konzentration den gleichen Einfluß ausüben.

Diese merkwürdige Tatsache veranlaßte zahlreiche Versuche, welche auf die Feststellung der koagulierenden Kraft verschiedener Elektrolyte in bezug auf anorganische Hydrosole hinzielten. Schon H. Schulze[1] stellte Fällungsversuche mit Arsensulfidhydrosol an, auf welches er verschiedene Salzlösungen einwirken ließ und fand, daß die koagulierende Kraft gleicher Mengen verschiedener Salze auffallende Differenzen zeigt. Die Versuche wurden im Prinzipe so ausgeführt, daß jene Konzentrationen der Salzlösungen bestimmt wurden, welche innerhalb einer gewissen Zeit und unter gleichen Bedingungen eine Ausflockung des Hydrosols verursachten, die sich durch eine deutlich sichtbare Trübung äußerte.

Um die den verschiedenen Elektrolyten eigentümlichen Intensitäten der Koagulationswirkung vergleichen zu können, wurde als „molekulares Fällungsvermögen" eines Elektrolyten der reziproke Wert der Konzentration in g-Molen im Liter angegeben, welche erforderlich ist, um ein bestimmtes Sol in der oben gekennzeichneten Weise zu koagulieren.

Wurde nun zum Beispiel das Fällungsvermögen des Jodkaliums als Einheit angenommen, so ergaben sich für dieses bei anderen fällenden Salzen die folgenden Zahlen:

KCl	2.5
Na_2SO_4 . . .	2.5
$CaCl_2$ . . .	80
$MgCl_2$ . . .	182
$ZnSO_4$ . . .	60
Al_2Cl_6 . . .	1518
$Al_2(SO_4)_3$ . . .	957

Es zeigt sich also, daß die koagulierende Kraft eines Salzes für Arsensulfidhydrosol von der Wertigkeit des Kations abhängt und von jener des Anions unabhängig ist. Um die gleiche fällende Wirkung hervorzubringen müssen demnach etwa folgende relative Konzentrationen von Salzen einwirken:

$$K' : K'' : K''' = 350 : 20 : 1 \quad ,$$

wobei K', K'', K''' die Konzentration des Elektrolyts mit ein-, zwei- und dreiwertigem Kation bezeichnet.

Zu ähnlichen Ergebnissen gelangten W. Spring und G. de Boeck[2] bezüglich des kolloidalen Kupferhydroxyds, E. Prost[3] bei Schwefelkadmiumhydrosol, H. Picton und E. Linder[4] bei Schwefelantimon, A. Lottermoser und E. von Meyer[5] bei Silberhydrosol. W. B. Hardy[6] zog außer Goldsol und kolloidaler Kieselsäure das positiv geladene kolloidale Eisenhydroxyd in den Kreis seiner Betrachtung. Die wichtigen Ergebnisse dieser Arbeit gehen aus der folgenden

[1] [illegible] 33 [illegible] — [2] Bull. soc. chim. Paris (2) 48, 165—170. [illegible] — [3] [illegible] 24 [illegible] — [4] Journ. Chem. Soc. 67. [illegible] — [5] [illegible] 57 [illegible] — [6] Proc. Roy. Soc. London 66. [illegible]

ammenstellung einiger Versuchsresultate hervor, in welcher die Konzentration betreffenden Elektrolyten, die eben Ausfällung hervorruft, in Grammäquiva-en pro Liter angegeben ist.

Elektrolyt:	Goldhydrosol	Mastix-suspension	Ferrihydroxyd-hydrosol
KOH	0,09		0,001
K_2SO_4	0,026	0,24	0,0006
NaCl	0,013	0,12	0,5
$BaCl_2$	0,004	0,022	0,001
$MgSO_4$		0,028	0,0005
HCl	0,008	0,004	0,5
HNO_3	0,008	0,004	0,5
H_2SO_4	0,008	0,004	0,002
Oxalsäure		0,009	0,002
Zitronensäure			0,0007

Die Angaben der Kolumne 1 bestätigen die früher bezüglich der Wirkung s Kations auf negativ geladene Kolloide aufgestellte Regel; aus Kolumne 3 ht folgende weitere interessante Gesetzmäßigkeit hervor: die koagulierende Kraft es Elektrolyten bezüglich positiv geladener Kolloide (Eisenhydroxyd usw.) ngt von der Wertigkeit des Anions ab und ist von jener des Kations unhängig.[1]

Hardy gibt den beiden bezüglich der Fällungswirkung von Elektrolyten gefundenen Gesetzen folgenden gemeinsamen Ausdruck:

„Das Fällungsvermögen eines Salzes ist durch die Wertigkeit eines seiner en bestimmt. Das vorherrschende Ion ist entweder das negative oder positive, nachdem die kolloidalen Teilchen sich in einem Potentialgefälle stromab- oder wärts bewegen. Das koagulierende Ion hat immer entgegengesetzte ktrische Ladung als das Teilchen."

Weitere ausführliche Untersuchungen von H. Freundlich[2] bestätigen im gemeinen die eben erörterten Gesetzmäßigkeiten. Von negativ geladenen Kollen wurden die Hydrosole des Platins und Arsensulfids untersucht, während Eisenhydroxydhydrosol als typisches Beispiel für positiv geladene Kolloide ierdings bezüglich seines Verhaltens gegen Elektrolyte geprüft wurde. Folgende belle enthält die experimentell ermittelten Elektrolytmengen, welche in einer enhydroxydlösung vom Gehalt 10.3 Millimol $Fe(OH)_3$ im Liter eben Aus-kung bewirkten.

Elektrolyt	Konzentration in Millimol pro Liter
NaCl	9,25
KCl	9,03
$\frac{BaCl_2}{2}$	9,64
KNO_3	11,9
$\frac{Ba(NO_3)_2}{2}$	14,0
K_2SO_4	0,204
$MgSO_4$	0,217
H_2SO_4	0,5

[1] Die Bedeutung der Angaben in Kolumne 3 wird später (p. 59) erörtert. — [2] H. Freund-, „Über das Ausfällen kolloidaler Lösungen durch Elektrolyte." Diss. Leipzig. 1903; Z. Ch. 44. 129—160 (1903).

Für die Tatsache des Einflusses der Wertigkeit der Ionen auf die fällende Wirkung eines Elektrolyten wurden verschiedene Erklärungen gegeben. (W. B. HARDY[1] suchte zunächst die Fällungswirkung mit dem osmotischen Druck der Elektrolytlösung in Zusammenhang zu bringen und wies auf die Beziehungen zur elektrischen Leitfähigkeit hin.) WHETHAM[2] hat über diese Erscheinung folgende theoretische Betrachtung mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung angestellt. Es wird vorausgesetzt, daß zu einer Aggregation einer gewissen Anzahl kolloidaler Teile eben die Ladung eines dreiwertigen Ions erforderlich ist, dann wird zur Erzeugung derselben Wirkung, da die Ladung der Ionen proportional ihrer Valenz ist, das Zusammentreffen von zwei zweiwertigen und drei einwertigen Kationen nötig sein. Wird ein Kolloidpartikelchen als fix angenommen, so ist bei einer Konzentration C_1 der Lösung die Möglichkeit, daß ein einwertiges Ion in die Wirkungssphäre des Teilchens gelangt AC_1, wobei A konstant ist; für zweiwertige Ionen ergibt sich diese Möglichkeit mit $(AC_2)^2$, für dreiwertige mit $(AC_3)^3$, wobei C_2 und C_3 die Konzentration der Salzlösung von zwei- bzw. einwertigem Ion bezeichnen und angenommen wird, daß A annähernd gleichen Wert hat. Sollen diese Lösungen äquikoagulierende Kraft haben, so muß die Häufigkeit des Zusammentreffens von Kolloidteilchen und Ion gleich sein, also:

$$AC_1 = A^2C_2^2 = A^3C_3^3 = B \text{ (konst)}$$

$$C_1 = \frac{B}{A}\,, \qquad C_2 = \frac{\sqrt{B}}{A}\,, \qquad C_3 = \frac{\sqrt[3]{B}}{A}\,,$$

daher

$$C_1 : C_2 : C_3 = B : \sqrt{B} : \sqrt[3]{B} \quad .$$

Unter der Voraussetzung, daß die Annäherung an die Wirklichkeit durch die Abänderung der obigen Proportion in

$$C_1 : C_2 : C_3 = B : \sqrt[\frac{3}{2}]{B} : \sqrt[3]{B} \qquad \text{(I)}$$

eine bessere wird, ergibt sich, wenn $\sqrt[3]{B} = K$

$$C_1 : C_2 : C_3 = K^3 : K^2 : K \quad , \qquad \text{(II)}$$

oder wenn statt der Konzentrationen deren reziproke Werte, die spezifischen molekularen Koagulationskräfte R (also die reziproken Werte der Volumina von eben koagulierend wirkenden Lösungen, die je ein g-Molekül enthalten) eingeführt werden:

$$R' : R'' : R''' = K : K^2 : K^3 \quad . \qquad \text{(III)}$$

Diese Beziehung stimmt mit der bereits erkannten Tatsache überein, daß das Fällungsvermögen (s. oben) mit der Wertigkeit des fällenden Ions im Verhältnis des Quadrats und Kubus zunimmt.

Die nach Proportion I für B als Schwellenwert eines einwertigen Kations in bezug auf ein Hydrosol berechneten Werte stimmen mit den experimentell von SCHULZE (vgl. p. 48) ermittelten Zahlen sehr gut überein.

W. B. HARDY[3] versuchte insbesondere gesetzmäßige Beziehungen zwischen den Leitfähigkeiten von Elektrolyten und deren Koagulationswirkung auf kolloidale Sole aufzufinden. Es wurde hierbei die bemerkenswerte Tatsache festgestellt, daß die elektrischen Leitfähigkeiten von Säurelösungen, die auf negativ geladene Hydrosole gleiches Fällungsvermögen ausüben, ebenso jene von Alkali-

---

[1] l. c. — [2] Philos. Mag. (5) **48.** 474—477. 1899; Z. phys. Ch. **32.** 637. 1900. — [3] Proc. Roy. Soc. London. **66.** 110—125. 1899; Z. phys. Ch. **33.** 385—400. 1900.

ıngen, die bezüglich positiv geladener Hydrosole äquikoagulierend wirken, ereinander annähernd übereinstimmen.

Hingegen zeigen die Leitfähigkeiten von Säurelösungen, die bezüglich sitiv geladener Kolloide gleiche Koagulationswirkung haben, große Differenzen, :nso auch jene von Alkalien, die auf negative Hydrosole äquikoagulierend ken.

Diese Tatsache ist aus folgenden Zahlenangaben zu ersehen, welche die :rte der spezifischen Leitfähigkeiten (mit 10^{13} multipliziert) bei einer Temperatur ı 16—17° für Säuren in jener Konzentration angeben, die bezüglich der in · Tabelle bezeichneten Art von Teilchen eben Ausflockung bewirken:

		Mastix (elektronegativ)	Ferrihydroxyd (elektropositiv)
H′	HCl	14,5	1650
	HNO_3	14,3	1589
H″	Essigsäure	12,6	
	H_2SO_4	13,2	6,8
	Oxalsäure	14,4	3,4
H‴	H_3PO_4	13,9	
	Zitronensäure		0,7

Theoretische Schlußfolgerungen, welche HARDY aus dieser experimentell :gestellten Tatsache zu ziehen suchte, sind wenig übersichtlich und können ıer hier übergangen werden.

Es mag schließlich erwähnt werden, daß E. JORDIS[1] die Gesetzmäßigkeiten Fällungsregel chemischen Wirkungen des fällenden Elektrolyten auf das :effende Hydrosol zuschreibt.

c) Adsorption des fällenden Elektrolyten. Einfluß der Hydrolyse.

Bei Fällungsversuchen mit Arsensulfidhydrosol beobachteten E. LINDER und PICTON[2], daß Bariumchlorid durch das ausfallende Hydrogel teilweise zersetzt d, indem eine geringe Menge Barium im Niederschlag bleibt, während die sprechende Menge Salzsäure frei wird. Es gelang nicht, durch noch so sorgiges Auswaschen das Barium zu entfernen, hingegen konnte es durch Waschen der Lösung eines anderen Salzes durch das entsprechende Kation ersetzt :den.

W. R. WHITNEY und J. E. OBER[3] fanden bei Fortsetzung dieser Unter:hung durch analytische Bestimmung der Menge des zurückgehaltenen Kations d der freien Säure, daß das koagulierte Arsentrisulfid äquivalente Mengen der schiedenen Metallhydroxyde aus den verschiedenen Salzen zurückhält, wie : der folgenden Zusammenstellung hervorgeht. Die Berechnung in Kolumne 3 :de auf Grundlage des adsorbierten Bariumgewichts nach den entsprechenden uivalenten durchgeführt:

	100 ccm des Kolloids adsorbiertem Gramme:	
	beobachtet	berechnet
Ca	0,0019 0,0020	0,0022
Sr	0,0036 0,0041	0,0049
Ba	0,0076	0,0076
K	0,0036	0,0043

[1] Z. f. Elektr. **10.** 509—518. 1904. — [2] Journ. Chem. Soc. **67.** 63. 1895. — [3] Journ. ric. Chem. Soc. **23.** 842—863. 1902.

Diese Tatsache weist auf einen gewissen Zusammenhang zwischen Wertigkeitseinfluß und hydrolytischer Spaltung hin.

Schon W. SPRING[1] hatte die intensivere Fällungswirkung von Salzen mit mehrwertigen Kationen der stärkeren hydrolytischen Spaltung der betreffenden Salze zugeschrieben, so daß die Ausflockung nicht auf einer Wirkung der mehrwertigen Ionen, sondern auf einer gemeinsamen Fällung mit den durch Hydrolyse abgespaltenen Hydratmolekülen beruhen würde. Auch G. BREDIG[2] deutet an, daß der Einfluß der Wertigkeit des Kations auf den größeren Gehalt an hydrolytisch abgespaltener Säure in Salzen mehrwertiger Metalle zurückzuführen sei.

H. FREUNDLICH[3] bestreitet indes einen Einfluß der Hydrolyse, weil Salze des Berylliums und Uranyls, welche als beträchtlich hydrolytisch gespalten erkannt wurden, sich nicht anders verhielten als andere Salze mit gleichwertigem Kation.

Indessen haben die neueren Arbeiten von W. BILTZ[4] den Zusammenhang zwischen Hydrolyse und Fällungsregel klargelegt und damit eine zwanglose Begründung dieser Regel ergeben, worüber an späterer Stelle Näheres darüber gesagt wird.

d) Farbenveränderungen von Metallhydrosolen.

Der Vorgang der Ausflockung kolloidaler Metallösungen durch Elektrolyte wird oftmals durch charakteristische Farbenveränderungen eingeleitet, welche an sich schon irreversible Zustandsänderungen sind.

Derartige Erscheinungen hatte bereits FARADAY[5] bei der durch Reduktion von Goldchlorid mittels Phosphor erhaltenen kolloidalen Goldlösung beobachtet; R. ZSIGMONDY[6] fand, daß ein Zusatz von wenig Kochsalz oder verdünnter Säure zu Goldhydrosol einen momentanen Farbenumschlag der roten Färbung in Blau bewirke und vermutete, daß im blaugefärbten Gold das Metall schon zu größeren Teilchen vereinigt sei.

Die größte Mannigfaltigkeit zeigt hierin das Silberhydrosol, welches nach Untersuchungen von CAREY LEA[7] und E. VON MEYER und A. LOTTERMOSER[8] in den verschiedensten Färbungen von dunkelkaffeebraun, braunrot bis braunviolett auftritt, welch letztere Farbe bei weiterem Elektrolytzusatz plötzlich in ein tiefes Grün umschlägt. Dann erst tritt Ausscheidung des Silbers ein.

Durch passende Wahl der Konzentrationsverhältnisse konnten A. GUTBIER und F. RESENSCHECK[9] bei der Reduktion von Goldchlorid mittels salzsauren Phenylhydrazins verschiedene Färbungen von Goldhydrosol und deren Übergänge: rot, purpurrot, rotviotett, blauviolett bis tiefblau erhalten, wobei der allmählich steigende Zusatz des Reduktionsmittels die graduellen Farbenveränderungen bewirkte.

Es ist festzuhalten, daß in allen beschriebenen Fällen die Flüssigkeit klar bleibt, durch Dialyse gereinigt werden kann und in diesem Zustande ebenso haltbar bleibt wie das ursprüngliche Hydrosol. Erst bei weiterem Zusatz von Elektrolyt tritt völlige Ausflockung ein.

Der Grund für diese Farbenerscheinungen wurde vielfach in Änderungen der Teilchengröße des betreffenden kolloidalen Metalls gesucht, doch haben ausführliche Experimentaluntersuchungen von R. ZSIGMONDY[10], welche die Größe der Teilchen in verschieden gefärbten Goldlösungen ultramikroskopisch ermittelten, gezeigt, daß ein solcher Zusammenhang nicht besteht. Einige charakteristische Resultate sind in der folgenden Tabelle angegeben.

[1] Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **19.** 204—236. 1900. — [2] „Anorganische Fermente." p. 15, Fußnote. — [3] „Über das Ausfällen kolloidaler Lösungen durch Elektrolyte." Diss. Leipzig. 1903. p. 12. — [4] Ber. **37.** 1095—1116. 1904. — [5] Philos. Mag. (4) **14.** 401—417, 512—539. 1857. — [6] Z. f. Elektr. **4.** 546—547 1898. — [7] Sill. Am. Journ. (3) **37.** 476—491; **38.** 47—50, 237—240. 1889; **41.** 179—90, 482—489. 1891. — [8] J. pr. Chem. (2) **56.** 241—247. 1897. — [9] Z. anorg. Ch. **39.** 112—114. 1904. — [10] „Zur Erkenntnis der Kolloide." Abschnitt VIII und X.

Farbe des Goldhydrosols	Berechnete mittlere Teilchengröße in $\mu\mu$	Farbe der Goldteilchen
rosa	ca. 6	
hochrot I	ca. 10	grün
„ II	ca. 15,5	grün und gelb
„ III	ca. 18	grün
„ IV	ca. 32	grün
violettrot I	ca. 23	gelb und grün
„ II	ca. 32	rot, grün, gelb
„ III	ca. 75	grün, gelb, rot
violett	ca. 35	gelb, rot, grün
blauviolett	ca. 54	goldgelb
hellviolett	ca. 95	gelb
schmutzig blau. . .	ca. 30	kupferrot
purpurrot	ca. 38	gelbgrün

Da demnach eine Beziehung zwischen Teilchengröße und Farbe nicht erkennbar ist, bezeichnet ZSIGMONDY die Voraussetzungen der Arbeit von K. STOECKL und L. VANINO[1] sowie jener von F. EHRENHAFT[2] (vgl. p. 23), welche aus der Lichtabsorption der Metallsole Schlüsse auf die Größe der darin enthaltenen Teilchen zu gewinnen suchen, als unrichtig. Denn aus der oben gegebenen Tabelle geht hervor, daß es sehr verschieden große Goldteilchen sind, welche vornehmlich grünes Licht abbeugen und einer Flüssigkeit, in der sie verteilt sind, eine Lichtabsorption erteilen können, deren Maximum im Grün liegt. Dasselbe gilt für Teilchen, welche hauptsächlich gelbes und rotes Licht abbeugen. Für die Lichtabsorption hat daher wahrscheinlich nicht die Größe der Teilchen allein, sondern der Einfluß anderer noch unbekannter Faktoren, wie Form der Teilchen, Substanz des Metalles usw. wesentliche Bedeutung (vgl. hierüber auch p. 24).

Die eigentliche Ursache des Farbenumschlages wurde von F. KIRCHNER und R. ZSIGMONDY[3] auf die Annäherung der Goldteilchen bei der Flockenbildung zurückgeführt, die Teilchenvergrößerung an sich hat, wie schon erwähnt wurde, keinen Einfluß auf das Eintreten dieser Erscheinung. Eine experimentelle Stütze fand diese Annahme durch die Untersuchung von Goldgelatinepräparaten, welche durch Zusatz von kolloidaler Goldlösung zu Gelatine erhalten wurden. Derartige Präparate zeigen nach dem Eintrocknen eine schmutzigviolette oder blaue Farbe, werden aber beim anfeuchten wieder rot. Unter dem Mikroskop ließen sich in dem eingetrockneten Präparat intensiv gefärbte, kleine Körper erkennen, die in einer farblosen Grundmasse lagen und aus einer großen Anzahl submikroskopischer Teilchen bestehen. Beim Aufkochen mit Wasser wurde die ursprüngliche Zerteilung des Goldes wiederhergestellt, zugleich trat auch die ursprüngliche Rotfärbung wieder auf. Es ist also gar nicht erforderlich, daß die Vereinigung der Teilchen zu größeren irreversibel ist. Der Farbenumschlag trat weiter auch ein, gleichgültig ob die ursprünglich im roten Hydrosol vorhandenen Teilchen kleiner oder größer waren und ob die erwähnten Körner aus gehäuften Teilchen groß oder klein waren.

Die Ergebnisse der experimentellen Beobachtung erhielten durch Anwendung rein theoretischer Überlegungen auf die in Rede stehenden Erscheinungen eine wesentliche Stütze. Die kleinen Goldteilchen, welche in einem Dielektrikum eingebettet sind, werden durch Lichtwellen zum Mitschwingen angeregt, wirken also im Sinne der elektromagnetischen Lichttheorie als optische Resonatoren.

[1] Z. phys. Ch. **30.** 98—112. 1899; **34.** 378—379. 1900. — [2] Wien. Ber. **112.** 182—211. 1903; siehe auch die Kritik von F. POCKELS, Physik. Zeitschr. **5.** 152—156. 1904, über diese Arbeit. — [3] Ann. Phys. (4) **15.** 573—595. 1904.

Nach der Theorie, welche nun M. PLANCK[1] für Strahlungsvorgänge aufgestellt hat, ergeben sich Beziehungen zwischen der gegenseitigen Entfernung im Äther ruhender Resonatoren und den entsprechenden Veränderungen der Absorptionskurve derartiger Medien. Die Veränderung der Anzahl von Resonatoren in der Volumseinheit ist allein für die Absorption maßgebend, indem eine Zusammendrängung der Resonatoren eine Erhöhung des Absorptionsmaximums, sowie eine Verbreiterung desselben und zwar schneller nach Rot als nach Blau bewirkt. Als die PLANCKsche Theorie mit gewissen Vorbehalten auf die Goldgelatinepräparate angewendet wurde, zeigte sich eine bemerkenswerte Übereinstimmung zwischen den von der Theorie geforderten und den durch Experiment ermittelten Absorptionskurven. Diese Tatsache bestätigt die Richtigkeit der Annahme, daß der Farbenumschlag seine Ursache in der Änderung der Teilchenabstände hat. —

e) Die Schutzwirkung von Kolloiden.

Zahlreiche organische Kolloide besitzen, wie schon erwähnt wurde, die Fähigkeit, in relativ geringen Mengen anorganischen Hydrosolen zugefügt, die letzteren gegen die koagulierende Wirkung durch Elektrolyte zu „schützen". Diese Tatsache wurde zunächst von E. VON MEYER und A. LOTTERMOSER[2] bei Silberhydrosol beobachtet, das bei Gegenwart von Eiweißsubstanzen keine Ausflockung durch Salzzusatz zeigte. — C. A. LOBRY DE BRUYN[3] erhielt durch Anwendung einer gelatinehaltigen Lösung zahlreiche anorganische Hydrosole in beständigem Zustande und A. LOTTERMOSER[4] verallgemeinerte diese Beobachtungen dahin, daß der Zusatz sehr beständiger Kolloide (Leim, Eiweiß usw.) hindernd auf die Gelbildung in unbeständigen Kolloiden wirkt.

Dieser Vorgang wurde in der Folge, wie oben dargelegt wurde (p. 7) vielfach mit Erfolg zur Herstellung und Haltbarmachung verschiedener Hydrosole benützt.

R. ZSIGMONDY[5] untersuchte weiterhin die relative Wirksamkeit der einzelnen schützend wirkenden Kolloide und fand, daß in dieser Beziehung beträchtliche Unterschiede bestehen. Die nach seinem Verfahren hergestellte kolloidale Goldlösung zeigt eine hohe Empfindlichkeit gegen Elektrolyte, $^1/_2$ ccm einer 10 prozentigen Kochsalzlösung genügt, um einen Farbenumschlag von 5—10 ccm einer 0,005 bis 0,006 prozentigen roten Goldlösung in blau zu bewirken. Setzt man vorher jedoch etwas Leimlösung zu, so bleibt die Flüssigkeit auch bei Zusatz großer Mengen von Kochsalz unverändert. Verwendet man anstatt des Leims etwas Albumin, so muß man wesentlich mehr hiervon zusetzen, um dieselbe Wirkung zu erzielen, noch mehr jedoch bei einem Versuche, durch Dextrinzusatz die Goldteilchen vor dem Farbenumschlag zu schützen.

Um zu einem zahlenmäßigen Ausdruck für die schützende Wirksamkeit dieser Kolloide zu gelangen, arbeitete ZSIGMONDY mit einer sorgfältig hergestellten Lösung von 0,0053—0,0058 $^0/_0$ Goldgehalt sowie einer Kochsalzlösung, welche 100 g Kochsalz in 900 ccm Wasser enthielt. Diejenige Anzahl von Milligrammen Kolloid, welche eben nicht mehr ausreichte, um 10 ccm der bezeichneten Goldlösung vor dem Farbenumschlag durch ein 1 ccm Kochsalzlösung zu schützen, wurde als Goldzahl des betreffenden Kolloids bezeichnet. Die Ermittlung dieser Goldzahl geschah so, daß allmählich steigende Mengen einer Kolloidlösung von bekanntem Gehalt zugefügt wurden, solange, bis beim nachherigen Zusatz von Kochsalz kein Farbenumschlag in violett eintrat. Die sich derart ergebenden Goldzahlen sind

[1] Ann. Phys. (4) **1.** 69—122. 1900. — [2] J. f. prakt. Ch. (2) **56.** 241—247. 1897. — [3] Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **19.** 236—249. 1900. — [4] „Über anorganische Kolloide." p. 50. — [5] Z. analyt. Ch. **40.** 697—719. 1902.

der Größenordnung so verschieden, daß sie sich mit Erfolg zur Charakteriung des betreffenden Kolloids verwenden lassen.

Einige von ZSIGMONDY bestimmte Goldzahlen von Handelskolloiden sind nachstehender Tabelle verzeichnet.

Kolloid	Goldzahl	Bemerkung
Gelatine	0,005—0,01	
Russischer Leim . . .	0,005—0,01	
Kölner Leim	0,005—0,01	
Hausenblase	0,01 —0,02	
Casein	0,01	Durch wenig NH_3 in Lösung
Eieralbumin	0,15—0,25	Zwei verschiedene Handelssorten
	0,1—0,2	
Gummiarabikum Ia . .	0,15—0,25	
„ „ IIa . .	0,1	
„ „ IIIa . .	0,5—4	
Carrageen	0,5—1	
Dextrin	6—12	Zwei verschiedene Handelssorten
	10—20	
Weizenstärke	ca. 4—6	
Kartoffelstärke	ca. 25	
Rohrzucker	∞	

Die großen Differenzen dieser Goldzahlen gestatten in gewissen Fällen die fstellung charakteristischer Merkmale fester Kolloide, sowie den Nachweis von alitätsunterschieden und Verfälschungen. Eine Dextrinlösung, welche mit /₀ Leimlösung versetzt wird, zeigt z. B. eine Verminderung der Goldzahl von 10 : 0,5—1.

Anderseits konnten FR. N. SCHULZ und R. ZSIGMONDY[1] die Goldzahl mit folg zur Charakterisierung der durch fraktionierte Fällung des Eierklars gennenen Eiweißstoffe verwenden. Die folgende Zusammenstellung der gefundenen gebnisse zeigt die auffälligen Unterschiede der Goldzahlen des Ausgangsmaterials d seiner Einzelfraktionen.

Untersuchtes Kolloid	Goldzahl
Frisches Eierklar	0,08—0,15
MERCKs Albumin	0,1—0,3
Globulin	0,02—0,05
Ovomukoid	0,04—0,08
Kristallisiertes Albumin	2—8
Fraktion III (amorphes Albumin und Ovomukoid)	0,03—0,06

ZUNZ[2] hat ferner die Goldzahlen der durch Pepsinverdauung des Eiweiß standenen Albumosen (Protalbumose, Heteroalbumose, Synalbumose) bestimmt l W. BILTZ, MUCH und SIEBERT[3] ermittelten die Goldzahlen einiger Sera und itoxine.

Organische Kolloide vermögen jedoch nicht allein Goldhydrosol vor flockung zu schützen, sondern ähnliche Schutzwirkung auch auf andere organische Sole zu äußern. So fanden A. MÜLLER und P. ARTMANN,[4] die Hydrosole von Schwefelarsen, Schwefelantimon, Schwefelkadmium durch nische Kolloide in ganz ähnlicher Weise gegen Elektrolyteinflüsse geschützt

---

[1] Beitr. z. chem. Physiol. u. Path. **3**. 137—160. 1902. — [2] Archives intern. de Physiol. ι. I. 427. — [3] BEHRINGs Beitr. z. exper. Therapie. 1904. Heft 10. — [4] Österr. Chem. **7**. 149—151. 1904.

werden, und daß sich ebenso wie bei Goldsol Differenzen in der Intensität der Schutzwirkung äußern, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

Metallsulfidlösung			Geringste Kolloidmenge in mg, welche die Ausfällung durch 5 %ige Kochsalzlösung verhindert					
Substanz	Gehalt	Verwendet ccm	Casein	Gummi	Leim	Hausenblase	Albumin	Dextrin
As_2S_3	0,05 %	5	0,16	0,82	0,4	0,55	2,5	50
CdS	0,1 %	3	0,68	1,15	1,8	1,5	8	∞
Ag_2S	0,05 %	5	0,06	0,13	0,18	0,18	0,6	∞

Quantitativ äußert sich demnach die Schutzwirkung organischer Kolloide auf Metallsulfidhydrosole anders als auf Metallhydrosole (Goldlösung).

Organische Kolloide, vor allem die Gelatine, vermögen in gewisser Hinsicht auch eine Schutzwirkung auf solartige Verteilungen von Halogensilberverbindungen auszuüben; da derartige Gebilde in den „Emulsionen" der photographischen Platten vorliegen, spielen diese Erscheinungen bei den Vorgängen der Herstellung und Verwendung von Trockenplatten eine wichtige Rolle. Bereits A. LOTTERMOSER[1] hat die Ansicht vertreten, daß unsere jetzt benützten photographischen Platten das Hydrosol des Bromsilbers enthalten und C. A. LOBRY DE BRUYN[2] hat die **Reifung** der Gelatineplatten, d. h. deren im Verlaufe des Lagerns zunehmende Lichtempfindlichkeit darauf zurückgeführt, daß unter dem Einfluß vorhandener Elektrolyte eine allmähliche Vergröberung des Korns von Halogensilber sich vollzieht. Wie LÜPPO-CRAMER[3] neuerdings zeigte, ist der Gelatine hierbei eine wichtige schützende Wirkung zuzuschreiben, indem durch ihre Gegenwart die ausflockende (kornvergrößernde) Wirkung von Elektrolyten auf das kolloidale Halogensilber gewisser Elektrolyte überhaupt aufgehoben, anderer hingegen wesentlich verlangsamt wird.

Nach neueren Beobachtungen von LÜPPO-CRAMER[4] vermögen auch gewisse organische Farbstoffe (Erythrosin, Eosin und dgl.) das Hydrosol des Bromsilbers vor der Ausflockung durch Elektrolyte intensiv zu schützen. Bemerkenswert ist der Umstand, daß Eosin sogar die Schutzwirkung der Gelatine bezüglich des genannten Hydrosols übertrifft.

In vereinzelten Fällen können auch **anorganische** Kolloide merkliche Schutzwirkung ausüben. Hierauf beruht z. B. das KÜSPERTsche Verfahren zur Herstellung von Metallsolen in Kieselsäuregallerte (vgl. p. 7). Ferner wies W. BILTZ[5] darauf hin, daß nach seinem Verfahren hergestelltes Zirkoniumhydroxydhydrosol auf Goldhydrosol intensivere Wirkung äußert als selbst Gelatine, während K. RUER[6] zeigte, daß ein durch Dialyse von Zirkoniumoxychlorid erhaltenes etwas Cl-haltiges kolloidales Zirkoniumhydroxyd mit Silbernitrat keinen Niederschlag von AgCl gibt, so daß die Annahme berechtigt erscheint, das gebildete AgCl bleibe durch die Schutzwirkung des Hydroxydsols ebenfalls kolloidal gelöst. Auch Cl-haltiges, durch Dialyse von Ferrichlorid erhaltenes Eisenhydroxydsol gibt aus demselben Grunde beim Zusatz von $AgNO_3$ keinen Niederschlag.

[1] Anorganische Kolloide, p. [illegible] — [2] Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**. 236—240. 1900. — [3] Photogr. Korresp. Nr. [illegible] — [illegible] Nr. [illegible] p. 40—43. 1907. — [4] Z. f. Chem. und Ind. der Koll. **1**. [illegible] 1907. — [5] Ber. **35**. 4431—4438. 1902. — [6] Z. anorg. Ch. **43**. [illegible]

Zur Erklärung der Schutzwirkung wurden verschiedene Annahmen heran-
:zogen. Am meisten Wahrscheinlichkeit dürfte folgende von H. BECHHOLD[1]
ertretene Ansicht für sich haben. Sie bezieht sich allerdings auf eine Mastix-
ispension, doch wird an späterer Stelle die weitgehende Analogie des Aus-
ockungsvorganges mechanischer Suspensionen mit jenem der Kolloide gezeigt,
o daß auch bezüglich der Schutzwirkung die für Suspensionen ermittelten Ge-
etze auf anorganische Hydrosole Anwendung finden können. Nach G. QUINCKES[2]
Jntersuchungen breitet sich eine Flüssigkeit C an der gemeinsamen Grenzfläche
weier Flüssigkeiten A und B aus, sobald zwischen den Oberflächenspannungen
olgende Beziehung besteht:

$$\alpha_{AC} + \alpha_{BC} < \alpha_{AB} \quad ,$$

vobei α_{AB} die Oberflächenspannung an der Grenzfläche zwischen A und B,
$_{AC}$ jene an der Grenzfläche A und C usf. bedeutet. Die Ausbreitung findet
lso statt, wenn dadurch die Oberflächenspannung der gemeinsamen Grenzfläche
ermindert wird. Im Falle des Schutzes von Mastixsuspension durch Gelatine
ind die in Berührung gelangenden Körper Wasser (A), Mastix (B) und Gelatine
bzw. Gummi, Eiweiß, Serum usw., C). Die entsprechenden Werte sind nun:

$$\alpha_{AC} = 0$$
$$\alpha_{BC} = 0{,}4—1{,}6$$
$$\alpha_{AB} = 2$$

s sind daher alle Bedingungen zur Erfüllung der obigen Voraussetzung gegeben,
; (Gelatine bzw. Gummi, Eiweiß usw.) wird sich an der Grenzfläche zwischen
len Harzteilchen und Wasser ausbreiten, also die Mastixteilchen mit einer dünnen
ichicht überziehen. Dadurch verhält sich nun das Teilchen gegen Ausflockungs-
nittel so, als bestünde es ganz aus Gelatine, wird also in diesem Zustande vor
ler Elektrolytwirkung geschützt. Auf diese Weise erklärt es sich auch, daß so
ingemein geringe Mengen Gelatine die Ausflockung zu verhindern vermögen.

Auch die früher erwähnten, von H. BECHHOLD angegebenen Filtrations-
'ersuche kolloidaler Lösungen (vgl. p. 27) vermochten in gewisser Hinsicht diese
Annahme zu bestätigen, denn es zeigte sich, daß zugefügte Schutzkolloide das
'assieren anorganischer Kolloide durch Filter begünstigen, vermutlich indem sie
lie Teilchen mit einer Schutzhülle überkleiden, welche deren Reibung an der
'ilterwand während der Filtration vermindert.

Von anderen Erklärungsversuchen seien kurz folgende erwähnt.

C. A. LOBRY DE BRUYN[3] schrieb das Ausbleiben gewisser Fällungsreak-
ionen in einem kolloidalen Milieu der verminderten Beweglichkeit der Teilchen
u und A. MÜLLER[4] nahm an, daß hierbei die Viskosität des flüssigen Mediums
ine gewisse Rolle spielt.

Da jedoch schon ganz geringe Zusätze von Schutzkolloid, die kaum eine
Änderung der Viskosität des Mediums bewirken können, intensive schützende
Wirkung verursachen, dürfte diese Erklärung im allgemeinen nicht zureichen.

R. ZSIGMONDY[5] erklärt die Schutzwirkung organischer Kolloide auf Gold-
eilchen durch Aufnahme des gelösten Metallsalzes von den Amikronen des
ichutzkolloids, so daß nach der Reduktion das entstandene Metall mit den
Amikronen in einer so feinen Verteilung vereinigt bleibt, daß die Homogenität
er Flüssigkeit nicht beeinträchtigt wird. Oder es wird das reduzierte Metall
on den Amikronen des organischen Kolloids aufgenommen.

[1] Z. phys. Chem. **48.** 385—423. 1904. — [2] Ann. Phys. (3) **35.** 580—642. 1888. —
Ber. **35.** 3079—3082. 1902. — [4] Ber. **37.** 11—16. 1904. — [5] Verh. d. Vers. deutscher
aturf. und Ärzte. Hamburg. 1901. 168—172; „Zur Erkenntnis der Kolloide." p. 116, 144.

sitzen. Die Versuchsanordnung wurde so getroffen, daß man in kleinen Röhrchen die Trübung über die Elektrolytlösung vorsichtig überschichtete, so daß nach gewissen Zeiten die Höhen, bis zu denen im Versuchsröhrchen die Ausflockung von unten her fortschritt, beobachtet werden konnten. Es ergab sich, daß diese Höhen bei verschiedenen Salzen stark differieren; eine Beziehung zum Diffusionskoeffizienten konnte nicht gefunden werden, doch erstreckte sich die Klärwirkung mehrwertiger Metalle auf größere Höhen. Bei Verwendung von $CuSO_4$, $FeCl_2$, $MgCl_2$, $ZnCl_2$ Alaun zeigte die ausgeflockte Flüssigkeit saure Reaktion, die Flocken selbst enthalten bei Klärung stets Metall aus dem klärenden Salz (Cu, Al, Zn, Fe, Mg), woraus SPRING auf eine Einhüllung der Mastixteilchen durch hydrolytisch abgespaltenes Metallhydroxyd schließt. In bezug auf die Fällungswirkung von Lösungen gleicher Leitfähigkeit wurde beobachtet, daß Aluminium-, Eisen-, Magnesiumsalze rasche Ausflockung bewirkten, während Alkalisalze nach 24 Stunden noch keinen sichtbaren Einfluß zeigten. Die Wertigkeit des Kations ist also für die Wirkung des Salzes maßgebend. Verschiedene Salze des Kaliums (KCl, KBr, KJ, K_2SO_4, KNO_3, $KClO_3$, HCOOK), ebenso verschiedene Säuren (HCl, HBr, $HClO_4$, HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4) zeigten untereinander gleiche Ausflockungsdauer, es folgt daraus, daß die ausfällende Wirkung vom Anion unabhängig ist. Auch aus diesen Versuchen ergibt sich also eine auffallende Analogie des Verhaltens von mechanischen Suspensionen und negativ geladenen kolloidalen Lösungen.

Im Gegensatze hierzu fand G. QUINCKE,[1] daß die Reihenfolge der Flockung in Mastixtrübung von deren Konzentration abhängig ist. Es zeigten sich z. B. folgende Beziehungen der Ausflockungsintensitäten, falls $^2/_1$ normale Elektrolytlösungen verwendet wurden:

Mastixtrübung $^4/_{100000}$

$$CuSO_4 > \text{Chloroform} > HCl$$

Mastixtrübung $^4/_{10000}$

$$HCl > CuSO_4 > \text{Chloroform}$$

Tusche

$$HCl = CuSO_4 > \text{Chloroform}$$

Kaolin $^1/_{1000}$

$$Ca(OH)_2 > CuSO_4 > HCl > H_2SO_4 > NaCl \quad .$$

Hieraus würde im Gegensatz zu den Arbeiten von BARUS, HARDY und SPRING sich ergeben, daß die Fällungsregel für mechanische Suspensionen nicht gilt, sondern die Reihenfolge der Klärwirkung lediglich nach der Natur und Konzentration der trübenden Zusätze wechselt, daß ferner auch Nichtelektrolyte Klärwirkung ausüben.

In neuerer Zeit hat H. BECHHOLD[2] die Ausflockung von Mastixsuspensionen untersucht und fand SPRINGs Beobachtung bestätigt, daß eine gewisse untere Grenze überschritten werden müsse, damit ein Elektrolyt ausfällend wirken könne, außerdem zeigte sich die Fällungsregel im allgemeinen als maßgebend. Weitere Versuche desselben Forschers hatten den Zweck, die Ausflockung von Bakterien

[1] Ann. Phys. (4) 7. 57—96. 1902. — [2] Z. phys. Ch. 48. 385—423. 1904.

ıgglutininbakterien,[1] welche in Wasser aufgeschwemmt ebenfalls Suspen- bilden, zu prüfen. Auch derartige Suspensionen folgen im allgemeinen :nannten Gesetzen. Einige bemerkenswerte Zahlenangaben sind in folgender e vereinigt, wobei nur annähernde Vergleichswerte angegeben sind, welche r Ausflockung nach 24 Stunden nötigen Mengen in mg-Äquivalenten im oezeichnen:

	Mastix	Bakterien	Agglutinin-bakterien
$NaCl$	1000	∞	25
$AgNO_3$	125	25	1
HCl	10	1	0,5
H_2SO_4	10	1	0,25
$MgSO_4$	100	∞	2,5
$CaCl_2$	50	∞	4,5
$CdSO_4$	25	10	1
$Al_2(SO_4)_3$	0,5	0,25	0,25
$Fe_2(SO_4)_3$	0,5	0,5	0,1

Es ist zu ersehen, daß Bakterienaufschwemmungen durch ein- und zwei- : Leichtmetallsalze überhaupt nicht gefällt werden; die erforderlichen Elek- ıengen sind bei Bakterien am größten, bei Mastix geringer und bei Agglu- ıkterien am kleinsten.

Als weitere Analogie der mechanischen Suspensionen mit den kolloidalen ;en ist noch zu erwähnen, daß auch die ersteren durch Schutzkolloide bis em gewissen Grade vor Ausflockung durch Elektrolyte bewahrt bleiben. ı. MÜLLER[2] gefunden hat, wird eine feine Suspension von rotem Phosphor ısser, welche längere Zeit haltbar ist, durch Kochsalzlösung sedimentiert; ıan jedoch vorher etwas Gelatine zugesetzt hatte, wird die Ausflockung end verzögert. Dextrin schützt die Phosphorteilchen ebenfalls vor Sedi- ion, jedoch weitaus schwächer als Gelatine, Rohrzucker zeigt gar keine wirkung. — H. BECHHOLD[3] hat einige Versuche über die Hemmung der :kungswirkung von Salzen auf Mastixsuspension und Bakterienaufschwem- n bei Gegenwart von Gelatine, Gummiarabikum, Serum und Blutegelextrakt :llt und fand, daß die Ausflockung von Suspensionen deutlich gehemmt während sich bei Agglutininbakterien keine derartige Wirkung erkennen ıd auch bei Bakterien eine Schutzwirkung durch organische Kolloide nicht nachweisbar war. Bezüglich der Mastixsuspension gelangte dieser Forscher n experimentell begründeten Schlusse, daß die Hemmungswirkung lediglich er Konzentration der Trübung, nicht aber von jener des ausflockenden s abhängt. — Mit diesen Beobachtungen stehen die von E. FICKENDEY[4] ntlichten Versuche im Einklang, nach welchen Gelatinelösung und ins- lere Tannin das Absetzen einer Tonaufschlämmung durch Elektrolytzusatz lich zu verzögern vermag.

[1] Viele Bakterien bilden in Wasser oder Bouillon aufgeschwemmt eine trübe Flüssigkeit, sie selbst nach Wochen nicht sedimentieren. Fügt man jedoch das Serum eines Tieres n man vorher gleichartige Bakterien injiziert hatte (Immunserum), so flockt die :nsuspension aus. Diese Erscheinung wird als GRUBER-DURHAMsches Agglutinations- en bezeichnet. Die Ausflockung erfolgt nur in Gegenwart von Salzen, nicht in salzfreien :n. Als „Agglutininbakterien" sind Bakterien bezeichnet, die mit Immunserumsubstanz n) beladen sind. — [2] Ber. **37**. 11—16. 1904. — [3] l. c. — [4] Journ. f. Landw. **54**. 06.

B. Reversible Zustandsänderungen.

In einer beschränkten Zahl von Fällen läßt sich der Übergang des Sols in das betreffende Gel reversibel leiten, das Gel ist also ohne weiteres, ohne jeden Zusatz, im Überschuß des Lösungsmittels zu einer kolloidalen Lösung zerteilbar oder wandelt sich durch Umkehrung der Bedingungen, unter denen es sich gebildet hatte, wieder in das Sol um. Derartige Fälle sind vereinzelt bei anorganischen Kolloiden, weit öfter bei organischen Kolloiden beobachtet worden.

a) Verhalten kolloidaler Lösungen beim Eintrocknen.

Wird das Lösungsmittel einer kolloidalen Lösung durch Verdampfen bei gewöhnlicher Temperatur entzogen, so können die verschiedenartigsten Erscheinungen auftreten. W. SPRING [1] unterschied solche kolloidale Lösungen, die nach dem Eintrocknen im Vakuum einen matten, muschligen Bruch des Rückstandes zeigen und solche, deren Rückstand glänzend, glasartig und fest ist. Hierher zählen die Hydrosole der Metalle und Metallsulfide, übrigens auch die mechanischen Suspensionen, die Zustandsänderung ist in allen Fällen irreversibel. Beim Eintrocknen von kolloidalen Lösungen der Kieselsäure, der Metallhydroxyde usw. tritt ein gradueller Wasserverlust ein, wie in ausführlicher Weise von J. M. VAN BEMMELEN [2] gezeigt wurde. In den ersten Stadien dieser Entwässerung ist der Vorgang noch reversibel, durch Wasserzusatz bildet sich das Sol wieder, insbesondere begünstigen geringe Elektrolytmengen die Rückbildung des Hydrosols (Peptisation, vgl. p. 8). Ist jedoch das Wasser völlig entfernt (was bei der in Rede stehenden Gruppe von Kolloiden infolge der intensiven Zurückhaltung in der Masse des Gels nur schwierig gelingt), so ist der Vorgang irreversibel geworden.

Anders verhalten sich gewisse organische Kolloide: Gummi, Dextrin, Gerbstoffe, Eiweißkörper, Kollodium usw. Entfernt man aus ihren Lösungen das Lösungsmittel durch Eintrocknen, so bleiben amorphe, halbfeste Massen zurück, welche sich in einem Überschuß des Lösungsmittels wieder völlig zu einem Sol auflösen. Die Stücke oder Klumpen, in denen Gummi, Albumin, Dextrin usf. im Handel vorkommen, sind also reversible Hydrogele (oder feste Hydrosole) dieser Stoffe.

Dieses Verhalten der organischen Kolloide und ihre Schutzwirkung gibt ein Mittel an die Hand, um die irreversibel verlaufende Eintrocknung anorganischer Sole reversibel zu gestalten. Ein Metallhydrosol wird durch Beimengung von Eiweißkörpern nicht allein gegen die koagulierende Wirkung von Elektrolyten geschützt, sondern es bleibt beim Eintrocknen eines solchen Gemenges in einer Verteilung, welche bei der neuerlichen Auflösung des festen Rückstandes ohne weiteres das frühere unveränderte Gemenge liefert. Dadurch ist es erklärlich, daß die nach C. PAALS [3] Verfahren hergestellten kolloidalen Lösungen sogar auf dem Wasserbade eingedampft werden können und trotzdem reversibel, also wasserlöslich bleiben.

Der Vorgang des Eintrocknens und Wiederwässerns von anorganischen Hydrogelen wurde durch die klassischen Untersuchungen J. M. VAN BEMMELENS klargelegt; von ihnen ist an späterer Stelle die Rede.

[1] Rec. Trav. chim. Pays-Bas 19. [illegible]. — [2] Vgl. hierüber den Abschnitt: „Die Absorption des Wassers in Hydrogelen". — [3] S. [illegible]; vgl. z. B. P. ELTEN, Zur Kenntnis kolloidaler Metalle und Metalloxyde. Diss. Pasewalk [illegible] p. [illegible]; C. KOCH, Zur Kenntnis von kolloidalem Selen und Tellur. Diss. Erlangen. [illegible] p. 32. 40. 42. 43 usw.

) Reversible Zustandsänderungen, welche durch Temperaturänderungen bewirkt werden.

In diese Gruppe zählen einige längst bekannte Erscheinungen. Besitzen Lösungen von Leim, Agar, Hausenblase einen gewissen Gehalt an organischem Kolloid, so erstarren sie in der Kälte zu einem halbfesten Gel, sie „gelatinieren". Wird dieses Gel erwärmt, so tritt wieder Auflösung ein und dieser Vorgang ist reversibel.

Derartige umkehrbare Zustandsänderungen wurden fast nur bei organischen Kolloiden beobachtet und zwar tritt im allgemeinen die Entmischung mit fallender Temperatur ein. Nach S. Ringer [1] zeigt jedoch Casein das umgekehrte Verhalten; fügt man zu der durch Vermittlung von wenig Alkali gewonnenen Lösung etwas Calciumchlorid oder Calciumnitrat, so entsteht ein Gemenge, welches beim Erwärmen ein Hydrogel bildet, das sich beim Abkühlen wieder löst.

Die Vorgänge bei der Gelatinierung wurden von W. B. Hardy [2] ausführlicher untersucht. Zunächst zog dieser Forscher das System Agar-Wasser in Betrachtung; die Gelbildung beruht bei diesem Gebilde — der Agargallerte — auf der Bildung zweier Phasen, einer halbfesten Mischung von Agar und Wasser und einer Flüssigkeit, welche wenig Agar gelöst enthält. Um Anhaltspunkte für die Gleichgewichtsverhältnisse in derartigen Systemen zu erhalten, wurde aus den Gallerten die flüssige Phase durch entsprechende experimentelle Hilfsmittel ausgepreßt und darin, sowie in dem zurückbleibenden halbfesten Anteil der Gehalt an Agar ermittelt. Es zeigte sich, daß das Hydrogel von Agar aus einem halbfesten, zäheren und einem flüssigen Teil besteht, jede dieser Phasen ist ein Gemisch von Agar und Wasser, wobei das jeweilige Verhältnis zwischen diesen beiden Bestandteilen hauptsächlich von der Temperatur, in geringerem Maße auch vom Gehalt des gesamten Hydrogels an Agar abhängt. Diese Beziehungen gehen aus folgenden experimentell ermittelten Ergebnissen hervor.

a) Einfluß der Temperatur auf die Zusammensetzung der Phasen:

Temperatur		% Agar in der ausgepreßten Flüssigkeit	% Agar im festen Anteil	Agarmischung mit 2,23 % Agar
fallend	36°	0,47	3,2	
	13°	0,12	4,7	
	5°	0,09	3,0	
steigend	13°	0,12	4,7	
	36°	0,25	5,0	

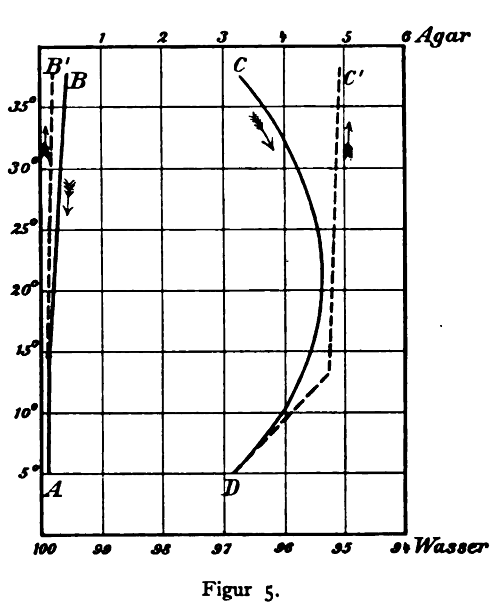
b) Einfluß des Verhältnisses der Mengen beider Bestandteile auf die Zusammensetzung der Phasen:

Gramme Agar in 100 g des Hydrogels	Ausgepreßte Flüssigkeit		Feste Phase		Versuchstemperatur: 18°
	Volumen ccm	% Agar	Volumen ccm	% Agar	
1,1	440	0,1	140	4,7	
3,3	230	0,14	350	5,6	

Es ist ein bemerkenswerter Umstand, daß die Zusammensetzung der Phasen bei bestimmter Temperatur davon abhängig ist, ob diese Temperatur in ansteigender

[1] Journ. of Physiol. **11.** 464. 1890. — [2] Proc. of the Roy. Soc. **66.** 95—109. 1900.

oder in abfallender Linie erreicht wurde, das Gleichgewicht wird also sehr langsam erreicht und hängt von der Vorgeschichte des Hydrogels ab. So erklären sich die Angaben der unter a) verzeichneten Tabelle. Werden diese Ergebnisse graphisch dargestellt, so können Kurven erhalten werden, welche die Beziehungen zwischen Konzentration und Temperatur für das System Lösung von Agar in Wasser, Lösung von Wasser in Agar und Dampf zeigen. Diese Kurven finden sich in Figur 5 verzeichnet, die Pfeile zeigen die Richtung, in welcher die Temperaturänderung verlief.



Figur 5.

AB, *AB'* Agargehalt in der ausgepreßten Flüssigkeit.
DC, *DC'* Agargehalt im festen Anteil.

HARDY versuchte aus dem Verlaufe dieser Kurven Schlüsse auf die thermischen Vorgänge bei derartigen Zustandsänderungen zu ziehen. Doch ergaben sich bei der Anwendung thermodynamischer Gesetze sowie übrigens auch bei den Versuchen, die Phasenregel für derartige Systeme gelten zu lassen, gewisse Schwierigkeiten, welche wohl darin ihre Ursache haben, daß andere, noch nicht bekannte Einflüsse, wie die Oberflächenenergie zwischen den beiden Phasen und Kapillardruck, mitwirken.

Es muß hier darauf hingewiesen werden, daß neuerdings W. PAULI, wie späterhin ausführlicher dargelegt wird, das Vorhandensein zweier Phasen in Gelatinegallerte und hiermit auch die Richtigkeit der theoretischen Grundlagen der Auspressungsversuche HARDYS bezweifelt.

Außer den binären Mischungen Agar-Wasser, von denen eben die Rede war, hat HARDY auch ternäre Systeme von Gelatine-Wasser-Alkohol in Untersuchung gezogen und hauptsächlich folgende Beziehungen festgestellt:

Bei einer bestimmten Temperatur besteht das System aus zwei Phasen, welche zunächst beide flüssig sind, beim weiteren Temperaturfall wird eine fest. Die Trennung der Phasen geschieht durch eine wohl ausgebildete Fläche. Die Temperatur, bei der die Abtrennung beginnt, hängt vom Verhältnis der einzelnen Komponenten in der Mischung ab. Wächst der Gehalt an Alkohol oder an Gelatine, so steigt die Temperatur, wächst der Gehalt an Wasser, so liegt der Punkt, bei dem zwei Phasen auftreten, tiefer.

Außer den Agarlösungen wurde das reversible binäre System Gelatine-Wasser (Gelatinelösungen und Gelatinegallerte) vielfach untersucht. Die älteren Arbeiten hatten allerdings vor allem das Studium bestimmter Eigenschaften der Gelatinegallerte im Auge.

Der Übergang von der halbfesten in die flüssige Beschaffenheit erfolgt in Gelatinelösungen von bestimmtem Gelatinegehalt im allgemeinen bei bestimmter Temperatur. Man hat den Vorgang als „Schmelzen", die Temperatur als „Schmelzpunkt" der Gallerte bezeichnet, doch geschieht die Zustandsänderung keineswegs plötzlich, wie bei einem schmelzenden kristalloiden Körper, sondern nur ganz allmählich. Die Untersuchungen, welche eine Ermittelung dieses *Verflüssigungs*punktes bezwecken, ergeben demgemäß nur relative Angaben, da ein

s willkürlich gewähltes Merkmal als Kriterium für den Eintritt der
ıng angenommen wird.
C. von der Heide,[1] von dem ausführliche Untersuchungen über den
ıngspunkt gelatinöser Lösungen ausgeführt wurden, ließ z. B. Scheibchen
ine in einer Flüssigkeit von gleichem spezifischen Gewicht schweben
ı + Chloroform), welche so lange erwärmt wurde, bis das Scheibchen
inem kugligen Tröpfchen schmolz. Als bemerkenswertes Resultat dieser
die Tatsache zu erwähnen, daß, wenn längere Zeit nach der Erstarrung
ı ist, die Gelatine bis zu einer gewissen Grenze einen höheren Ver-
punkt besitzt.
ht unerheblich für die Erkenntnis des Vorganges der Gelatinierung sind
ıere Versuche, die C. Rohloff und Shinjo[2] vorwiegend zu dem Zwecke
haben, um die Verschiebungselastizitäten von Gelatinelösungen
ner Konzentration zu bestimmen und zu vergleichen. Die zu diesem
sgeführten experimentellen Untersuchungen, auf deren Einzelheiten hier
egangen werden kann, zeigten zunächst, daß die Elastizitätskonstanten
Zeitpunkte an, in dem die Gelatinelösungen aus dem flüssigen in den
Zustand übergehen, mit der Zeit stetig ansteigen. Mit abnehmender
tion der Gelatinelösungen nimmt ferner auch der Wert der Konstanten
ei einer Konzentration von 0,18 % Gelatine die Elastizitätskonstante
die meßbare Grenze (0,5) wird.
der folgenden Tabelle sind einige Angaben der Werte für die Elastizitäts-
. bei verschiedenen Konzentrationen und nach verschiedenen Zeiten
'unkte des Erstarrens der Gelatinelösung an gerechnet, zusammengestellt:

:)	Gehalt (Prozente)							
	0,6	0,5	0,420	0,375	0,30	0,25	0,20	0,18
	1185	610	238	120	30,0	9,0	0,72	nach 8 Tagen < 0,5
	1815	860	368	195	58,0	14,4	1,33	
	2135	1007	428	238	67,0	18,3	1,81	
	2370	1107	478	272	79,0	22,0	2,23	
		1168	511	300	88,0	25,4	2,56	
			545	326	94,0		2,83	
			575	346			3,02	
			602	367			3,15	
			625	389				
			645	402				
			662	418				
			675	431				

ıe Angaben zeigen deutlich das erhebliche Anwachsen der Verschiebungs-
von Gallerte bei geringen Steigerungen der Konzentration; ferner den
ın Einfluß der Zeit, welch letzterer zuerst auch auf Temperatur-
und dann besonders auf Konstitutionsänderung der Gelatine zurück-
ıt. Unterhalb des Gehaltes von 18 % besitzt die Gelatinelösung keine Ver-
elastizität mehr, ein Gelatinieren des Kolloids erfolgt demnach nicht mehr.
Pascheles,[3] der insbesondere den Einfluß von Salzzusätzen auf den
nkt von Gelatinelösungen untersuchte, ermittelte den letzteren einfach
esung eines Thermometers, das in die Lösung eintauchte. Die Tem-
ıi der das Thermometer von der Gallerte eben festgehalten wurde, war
'rungspunkt, jene, bei welcher es eben leicht herausgezogen werden

—

ılatinöse Lösungen und Verflüssigungspunkt der Nährgelatine." Diss. München. 1897.
Zeitschr. 8. 442—446. 1907. — [3] Arch. f. d. ges. Physiol. 71. 1—24. 1898.

konnte, der Schmelzpunkt. Die wichtigsten Einflüsse von Salzzusätzen auf die charakteristischen Punkte für Gelatine sind folgende:

Chloride, Bromide, Jodide und Nitrate setzen Schmelz- und Erstarrungspunkt herab, bei zunehmender Konzentration tritt diese Herabsetzung anfangs langsamer, dann rascher ein.

Sulfate, Chromate, Citrate, Tartrate — ferner Natriumacetat und Glyzerin steigern die Schmelz- und Erstarrungstemperatur der Gelatine.[1]

Die Kationen wirken im allgemeinen abfallend nach der Reihe Na > K, NH_4, Mg, jedoch äußern sich die Unterschiede viel schwächer als bei den Anionen.

Ordnet man die Salze nach ihrer Fähigkeit, das Gelatinieren zu begünstigen oder zu hemmen, so gelangt man zu folgender Einteilung:

Sulfat	Chlorid
Citrat	Chlorat
Tartrat	Nitrat
Acetat	Bromid
(Wasser)	Jodid.

Diese Wirkung der Salze gestattet eine Variierung der Gelatinierungstemperatur 10 $^0/_0$ iger Gelatine um etwa 40^0, wie aus folgendem Beispiel hervorgeht:

Schmelzpunkt 10 $^0/_0$ iger Wassergelatine . . . . . . 29,61^0

Schmelzpunkt 10 $^0/_0$ iger Gelatine + KJ $\left(\frac{n}{1}\right)$ . . . . 0,66^0

Schmelzpunkt 10 $^0/_0$ iger Gelatine + K_2SO_4 $\left(\frac{n}{2}\right)$ . . . 33,84^0.

Die beschriebene Wirkung der Salze auf die Gelatiniertemperatur läßt sich nach naheliegenden Gesichtspunkten wie Dissoziationszustand der Salze, Dissoziationsgrad, Wasseranziehung durch den zugesetzten Stoff nicht befriedigend erklären. PASCHELES wies jedoch auf Untersuchungen hin, welche F. HOFMEISTER[2] über die Wirkung der Salze auf die Quellfähigkeit angestellt hatte und aus denen hervorgeht, daß die Salze sich hinsichtlich ihrer Fähigkeit, die Quellung zu verhindern, beziehungsweise zu begünstigen, folgendermaßen anordnen:

Natriumsulfat, -tartrat, -citrat
Natriumacetat
(Wasser)
Chloride
Chlorat, Chlorid, Bromid.

Die Übereinstimmung dieser Reihe mit der für die Beeinflussung der Gelatinierungstemperatur aufgestellten ist ohne weiteres ersichtlich. Es läßt sich für die Wirkung der Salze die Regel aufstellen, daß jene, welche die Quellungsgeschwindigkeit herabsetzen, den Schmelz- und Erstarrungspunkt erhöhen und umgekehrt. — Die Erklärung für diese Erscheinung dürfte demnach auf dem Gebiete der Quellungstheorie zu suchen sein.

STEELE,[3] der zur Messung von Ionengeschwindigkeiten in wässerigen Lösungen Gelatine von 12 $^0/_0$ benutzte, kommt auf Grund qualitativer Beobachtungen zu dem Schlusse, daß der Einfluß der Salze auf den Schmelzpunkt des Gelatinegels von

[1] F. HOPPE-SEYLER sagt in seinem „Handbuch der physiologisch und pathologisch-chemischen Analyse“, 1893. p. 270: „Salzarme Leimlösung gerinnt weniger gut als salzreichere.“ — [2] Arch. f. exper. Pathol und Pharmak. **27.** 395—413. 1890; **28.** 210—238. 1891. — [3] Z. physik. Ch. **40.** 689—836. 1902.

Natur der Ionen abhängig ist. Die den Schmelzpunkt erniedrigende Wirkung st in folgenden Reihen:

Anionen: SO_4'', Cl', Br', NO_3', Cr_2O_7'', J'.
Kationen: K˙, Ca˙˙, Na˙, Cd˙˙, Sr˙, Mg˙˙.

Nach den Untersuchungen von LEVITES [1] beschleunigen die Sulfate von NH_4, Ag und Zn den Gelatinierungsprozeß, während die Chloride von Na, NH_4, ebenso die Bromide, Jodide, Rhodanide dieser Kationen, ferner Re- n und Pyrogallol verzögernde Wirkung haben.

W. PAULI und P. RONA [2] haben bei der Untersuchung der Einwirkung von alloiden auf die Gelatinierung des Leims festgestellt, daß Sulfate, Citrate, ate, Harnstoff und Traubenzucker den Erstarrungspunkt erhöhen, Chloride, rate, Nitrate, Bromide und Jodide ihn erniedrigen. Der Einfluß des Kations gegenüber jenem des Anions vollständig zurück. Bei Änderungen der Gela- onzentration erfolgt eine Verschiebung des Erstarrungspunktes in derselben tung, wie sie bei reiner Gelatine durch Änderung der Konzentration erfolgt. Wirkung mehrerer Kristalloide entspricht der algebraischen Summe der Wir- en der einzelnen Komponenten, so daß sich durch passende Zusammen- ıng gegensinnig wirkender Stoffe wirkungslose Kombinationen herstellen lassen.

Wichtig ist die Beobachtung, daß wässerige Leimlösung nur durch Elek- yte ausgefällt wird, Nichtelektrolyte (insbesondere Harnstoff, auch Trauben- er) beeinträchtigen oder verhindern die Fällung durch Salze. Es geht aus m Verhalten hervor, daß Gelatinefällung und Gelatinierung ganz ver- edene Vorgänge sind.

Die Erstarrungserscheinungen von Gelatinelösungen wurden ferner durch ON SCHROEDER [3] einer ausführlichen Untersuchung unterzogen. Es zeigte daß während der Erstarrung eigentlich drei Vorgänge vor sich gehen, deren rscheidung nicht leicht ist, da sie stets gleichzeitig verlaufen.

1. Das Wasser wirkt im Laufe der Zeit „verseifend" auf eine Gelatine- g; diese Zustandsänderung ist irreversibel und äußert sich durch eine all- iche Abnahme der inneren Reibung der Lösung.

2. Die Temperaturänderung bewirkt die eigentliche reversible Zu- dsänderung, indem das System

$$\text{Hydrosol} \rightleftarrows \text{Hydrogel}$$

teigender Temperatur zu gunsten des Sols, mit sinkender Temperatur zu gunsten Gels verschoben wird.

3. Nach Einstellung des Temperaturgleichgewichtes zeigen sich noch durch re Zeit thermische Nachwirkungen, die sich durch ein allmähliches Anwachsen nneren Reibung äußern (vgl. hierüber auch die früher erwähnten Angaben ROHLOFF und SHINJO).

Diese Vorgänge wurden näher untersucht, indem durch Messung der inneren ıng von Gelatinelösungen der jeweilige Zustand des Systems festgestellt wurde.

Bezüglich des irreversiblen Verseifungsvorganges konnte erkannt werden, seine Geschwindigkeit vom Grade der vorgenommenen Erhitzung, dann von Konzentration der Gelatinelösung abhängt und daß sein zeitlicher Verlauf sich . eine logarithmische Funktion ausdrücken läßt.

Der eigentliche Vorgang des Erstarrens der Gelatine, also die reversible olumwandlung kennzeichnet sich dadurch, daß Temperaturerhöhung den nd des Systems nach der Seite des Sols verschiebt und umgekehrt eine

[1] Journ. russ. phys. chem. Ges. **34.** 110—119. 1902; **35.** 253—263. 1903; **36.** 417. 1904. — [2] Wien. Ber. **26.** 283—285. 1900; PFLÜGERS Arch. **78.** 314. 1902. — hys. Ch. **45.** 75—117. 1903.

Abkühlung die Rückkehr in den Anfangszustand bewirkt. Zwischen dem Bestreben einer flüssigen Gelatinelösung, das Gel zu bilden, also ihrer Erstarrungsfähigkeit und der zeitlichen Änderung der inneren Reibung einer erhitzt gewesenen Gelatinelösung besteht nun bei konstanter Temperatur die Beziehung, daß die innere Reibung bei großer Erstarrungsfähigkeit rasch, bei kleiner jedoch nur langsam ansteigt. Mißt man nun die inneren Reibungen nach den Zeiten t_1 und t_2, bezeichnet die Differenz der gefundenen inneren Reibungen mit ΔR, die Differenz der Zeiten mit Δt, so gibt der Wert $\frac{\Delta R}{\Delta t}$ ein Maß für die Erstarrungsfähigkeit, das als Erstarrungsvermögen bezeichnet werden kann.

Experimentell wurde gefunden, daß Gelatinelösungen von beliebiger Konzentration bei 25,0° innerhalb 24 Stunden erstarren, wenn der Wert $\frac{\Delta R}{\Delta t} > 0{,}0095$, daß sie hingegen flüssig bleiben, wenn ihr Wert $\frac{\Delta R}{\Delta t} < 0{,}0075$.

In ausführlicher Weise wurde der Einfluß von Salzzusätzen auf die Erstarrungserscheinungen der Gelatine untersucht. Im allgemeinen bestätigten sich die von anderen Forschern gefundenen Erscheinungen bezüglich des Einflusses verschiedener Anionen, indem Sulfate das Erstarrungsvermögen erhöhen, Chloride, Nitrate, Basen und Säuren dasselbe erniedrigen, wobei die Wirkung des Kations gegenüber jener des Anions zurücktritt. Werden die Salze in abfallender Weise, wie sie die $\frac{\Delta R}{\Delta t}$-werte erhöhen, geordnet, so daß die Reihen von den Gelbildnern zu den Solbildnern verlaufen, so ergibt sich folgende Übersicht:

Na-NH_4-K-Mg-Li-sulfat
Na-Li-K-NH_4-Mg-chlorid
Na-K-NH_4-nitrat.

Bei den Versuchen, den Einfluß von Wasserstoff- und Hydroxylionen auf die Erstarrung der Gelatine zu ermitteln, zeigte es sich, daß Säuren und Basen im allgemeinen bei nicht allzu geringen Konzentrationen das Erstarrungsvermögen erniedrigen, gleichzeitig aber die Geschwindigkeit des irreversiblen Verseifungsvorganges erhöhen.

e) Das Aussalzen der Eiweißkörper.[1]

Die Zustandsänderungen, welche durch Salze in Lösungen von Eiweißstoffen hervorgerufen werden, sind in verschiedenem Grade reversibel. Fast sämtliche Salze der Schwermetalle rufen Ausfällungen hervor, die den entschiedenen Charakter einer chemischen Veränderung tragen und völlig irreversibel sind. Hingegen sind die Fällungen durch Neutralsalze der Alkalimetalle, des [illegible] und Magnesiums meist reversibel. Außerdem sind hinsichtlich der [illegible] solcher Ausfällungen gewisse Übergänge vorhanden: [illegible] im Momente des Entstehens [illegible] Auch die Fällungen mit Neutralsalzen von [illegible] nicht mehr zurück.[2]

[illegible] Scheidung der Fällungsvorgänge

[1] [illegible] das gesamte, ausgedehnte [illegible] der Eiweißkörper zu be[illegible] Ausführungen von [illegible] ... für das Ge[illegible] — [illegible]

bezüglich der Umkehrbarkeit nicht gestatten, kann im allgemeinen die Fällung von Eiweißlösungen durch Neutralsalze der Alkalien den reversiblen Zustandsänderungen zugezählt werden, während die Wirkung der Schwermetallsalze in den Bereich der irreversiblen Koagulation fällt.

Die Tatsache, daß die Eiweißkörper beim Aussalzen nicht oder nur sehr langsam chemisch alteriert werden, sowie der Umstand, daß in der Aussalzbarkeit der einzelnen Eiweißkörper wesentliche und charakteristische Unterschiede bestehen, hat diesen Vorgang zur Trennung und Reindarstellung der Eiweißstoffe geeignet gemacht.

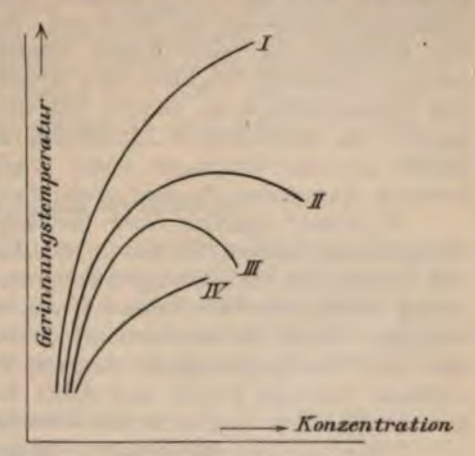
Zahlreiche Forschungen beschäftigten sich daher mit dem Studium der Wirkung verschiedener Salze sowie der zweckmäßigsten Methoden und Versuchsbedingungen.

Für die Technik des Aussalzens erwiesen sich folgende Salze und gewisse Kombinationen derselben als besonders verwendbar:

Kochsalz, Magnesiumsulfat, Ammonsulfat, Natriumsulfat.

Diese Salze fällen jedoch nur bei relativ hohen Konzentrationen; die Eiweißlösungen sind somit gegen solche Elektrolytzusätze wesentlich unempfindlicher als etwa anorganische Sole. Ferner wurde gefunden, daß es für jeden Eiweißstoff ganz spezifische Fällungsgrenzen in bezug auf ein bestimmtes Salz gibt. Bei einer ganz bestimmten Konzentration der fällenden Salzlösung beginnt die Ausscheidung des Eiweißstoffes, bei einer höher gelegenen ist die Ausscheidung beendet. Die Tatsache, daß diese Fällungsgrenzen für verschiedene Gruppen von Eiweißkörpern völlig verschieden sind, gibt ein Mittel an die Hand, um durch passende und systematische Anwendung der fraktionierten Fällung vorzügliche Trennungs- und Reindarstellungsmethoden für viele Eiweiße zu finden. Aus diesem Grunde ist die Methode des Aussalzens für die Eiweißchemie von ungemeiner Wichtigkeit.

Die theoretischen Grundlagen dieses Vorganges wurden zunächst durch die Arbeiten von W. Pauli[1] näher untersucht, indem nicht nur die Wirkung der praktisch für die Technik des Aussalzens wichtigen Salze, sondern systematisch die Wirkung einer ganzen Reihe von Neutralsalzen auf das Globulin des Hühnereiweiß studiert wurde. Als Maß dieser Wirkung wurde die Beeinflussung des Hitzekoagulationspunktes, also der Gerinnungstemperatur, durch Zusatz von Neutralsalzen angenommen und es ergaben sich bei dieser experimentellen Untersuchung mit verschiedenen Neutralsalzen folgende Gesetzmäßigkeiten.



Figur 6.

Der Zusammenhang von Gerinnungstemperatur einer Eiweißsalzlösung und der zugesetzten Salzmenge ist immer ein stetiger, insoweit ihn nicht das Aufhören der Löslichkeit des Salzes oder Globulins unterbricht. Er läßt sich durch stetige Kurven charakterisieren, indem die Salzkonzentrationen als Abszissen, die Gerinnungstemperaturen als Ordinaten verzeichnet werden. Diese Kurven steigen im allgemeinen bei arithmetischer Progression des Salzgehaltes zu einem Maximum an, das bei zunehmenden Konzentrationen stationär bleibt oder abfällt. Die häufigsten dieser Kurventypen sind in der nebenstehenden Figur 6 verzeichnet; II und III kommen am häufigsten vor. Beispiele für I sind $MgCl_2$, für II LiCl, für III NaCl, für IV KCl und NH_4Cl.

[1] Arch. f. d. ges. Phys. 78. 315—345. 1899.

Beim Vergleich des Einflusses verschiedener Salze auf die Gerinnungsänderung zeigte es sich, daß im allgemeinen (bei Chloriden, Bromiden, Acetaten, Sulfaten usw.) die Kationen sich in der Reihe $NH_4 < K < Na < Ba < Mg$ steigend im Sinne der Erhöhung der Gerinnungstemperatur anordnen. Andererseits ergibt sich bei Salzen des K, Na, NH_4, Mg, falls für die Anordnung derselbe Grundsatz maßgebend ist, wie er eben für die Kationen präzisiert wurde, im allgemeinen folgende Reihe für die Anionen: $Cl < SO_4 < NO_3 < Br < J$; nur die Salze der Erdalkaligruppe zeigen gewisse Unregelmäßigkeiten. Es kann hieraus der Schluß gezogen werden, daß die durch das Kation hervorgerufene Beeinflussung der Gerinnung von der Art des Anions unabhängig ist, daß andererseits die durch die Anionen bewirkten Änderungen unabhängig vom hinzutretenden Kation sind. Die Salzwirkung setzt sich also additiv aus zwei von einander unabhängigen Komponenten, der Wirkung des Anions und jener des Kations zusammen.

Bei Alkalisalzen übertrifft die Wirkung des Anions jene des Kations.

Es wurden ferner Versuche über die Einwirkung zweier Elektrolyte und zwar speziell solcher mit einem gemeinschaftlichen Ion angestellt und dabei ziemlich komplizierte Beeinflussungen der Richtung und des Grades der Gerinnungsänderung gefunden, die nicht einfach vorauszusehen sind und von der Natur der einwirkenden Ionen abhängen. Interessant ist der Umstand, daß bei bestimmten relativen Mengen von Zusätzen stabile Gleichgewichtslagen auftreten, indem die Gerinnungstemperatur hauptsächlich von der Menge des einen Salzes abhängt, während die des anderen variieren kann, ohne irgend welchen Einfluß auszuüben. Bei einem Gehalt von 0,5 Äquivalent $NaNO_3$ übt z. B. ein weiterer Zusatz von 0,5 bis 2,5 Äquivalent NaCl auf den Gerinnungspunkt gar keine Änderung aus.

In einer weiteren Arbeit formuliert derselbe Forscher[1] die Gesetzmäßigkeiten des Fällungsvermögens der Salze folgendermaßen: Ordnet man die Anionen der Salze (in vertikaler Richtung) nach dem abnehmenden Fällungswert der zugehörigen Salze und die Kationen nach wachsendem Fällungsvermögen (in horizontaler Richtung), so ergibt sich, daß für jedes Anion dieselbe Reihenfolge der Kationen, für jedes Kation dieselbe Anordnung der Anionen bei gleichsinniger Änderung (Wachsen oder Abnehmen) des Fällungseffektes Geltung hat. Die Anionenwirkung ist ziemlich unabhängig vom hinzugefügten Kation und umgekehrt, die eiweißfällende Eigenschaft eines Salzes setzt sich also im allgemeinen additiv aus den Wirkungen seiner Ionen zusammen. Diese Regeln gelten mit gewissen Ausnahmen für eine große Zahl von eiweißfällenden Neutralsalzen.

K. Spiro[2] ergänzte diese Beobachtungen dahin, daß außer der additiven Ionenwirkung andere Einflüsse, wie Art des Eiweißstoffes und Konzentration der Lösung für die Fällungswirkung von Belang sind. Bei der typischen Salzfällung bilden sich zwei Schichten, die beide alle vorhandenen Stoffe, also Wasser, Salz und Eiweiß, in verschiedener Konzentration enthalten. Das Aussalzen ist also ein Verteilungsvorgang, der im Wesen der Verteilung einer organischen Substanz zwischen Wasser und Äther beim Ausschütteln vergleichbar ist, daher gilt für die Salzfällung auch der Verteilungssatz.

Eine wichtige Beobachtung lehrte, daß bei verschiedenen Temperaturen das Verhältnis Wasser zu Salz in der gefällten Schicht gleich, jenes von Eiweiß zu Salz aber nicht gleich ist. Es ist dadurch erwiesen, daß die Salzfällung nicht in einer Verbindung zwischen Eiweiß und Salz ihre Ursache hat.

d) Fällung von Gerbstoffen.

Die reversiblen Fällungsvorgänge, welche Elektrolyte in Gerbstofflösungen erzeugen, äußern sich in Verlusten, welche bei der Extraktion von Gerbmaterialien

[1] [illegible] 8. [illegible] — [2] Beitr. z. chem. Phys. u. Path. 4. [illegible]

mittels unreiner Wässer auftreten, besitzen also vorwiegend praktisches Interesse. E. NIHOUL und R. MARTINEZ[1] sind dieser Frage näher getreten, indem sie verschiedene technische Gerbmaterialien einerseits mit natürlichen Wässern von bekannter Zusammensetzung, andererseits mit destilliertem Wasser extrahierten und die erhaltenen Lösungen in bezug auf ihren Prozentgehalt an Tannin und Nichtgerbstoff untersuchten. Es zeigte sich allgemein, daß bei natürlichen Wässern der Gehalt dieser Lösungen an Nichtgerbstoff höher, jener an Gerbstoff geringer war als bei Verwendung von destilliertem Wasser, und zwar waren die Differenzen umso größer, je unreiner das verwendete Wasser war. Daß tatsächlich der Elektrolytgehalt der natürlichen Wässer den erwähnten Einfluß auf das Ergebnis der Extraktion ausübt, zeigt eine weitere Untersuchung von E. NIHOUL und L. VAN DE PUTTE,[2] welche in ausführlicher Weise die Verluste bei der Extraktion von Gerbmaterialien bei Anwendung von Wasser feststellt, dem bekannte Mengen verschiedener Chloride und Sulfate zugesetzt wurden. Im allgemeinen wurden dabei die früheren Beobachtungen bestätigt und es zeigte sich insbesondere, daß bei steigender Konzentration an Elektrolyt diese Verluste im gleichen Sinne zunahmen. Schließlich[3] wurden die Versuche mit einigen anderen Salzen [$CaCl_2$, Na_2SO_4, $MgH_2(CO_3)_2$] wiederholt und auch beim Auflösen von Gerbstoffextrakten in salzhaltigem Wasser Verluste an Tannin konstatiert. Die Verschiedenheit im Verhalten der einzelnen Gerbmaterialien bei derartigen Extraktionsvorgängen, welche in vorstehenden Arbeiten ausführlich berücksichtigt wurde, besitzt wohl mehr Interesse für die Praxis des Gerbereichemikers.

C. Irreversible Koagulation organischer Kolloide.

Die Umstände, welche eine Koagulation organischer Kolloidlösungen zu bewirken vermögen, sind noch weitaus manigfaltiger als jene, welche eine Ausfällung anorganischer Hydrosole herbeiführen. Eiweißstoffe werden durch Hitze, Einwirkung von Elektrolyten, sowie durch die verschiedensten mechanischen Einwirkungen irreversibel gefällt. Diese Koagulationsvorgänge der Eiweißstoffe wurden infolge ihrer Wichtigkeit für dieses Sondergebiet der Chemie ungemein eingehend studiert und sollen in den folgenden Darlegungen in ihren wichtigsten Tatsachen besprochen werden.[4]

a) Die Hitzekoagulation der Eiweißkörper.

Wässerige Lösungen von Eiweißkörpern erleiden beim Erwärmen auf eine bestimmte Temperatur eine irreversible Zustandsänderung, welche man als Koagulation bezeichnet hat. Die Temperatur, bei welcher dieser Vorgang eintritt, ist verschieden und für die einzelnen Eiweißkörper in ziemlich engen Grenzen konstant, so daß sich diese „Koagulationstemperatur" für viele Eiweißkörper als charakteristisches Merkmal erweist.

Wesentlich ist der Umstand, daß Eiweißlösungen, welche durch lange Dialyse von enthaltenen anorganischen Salzen möglichst vollständig befreit wurden, keine Hitzekoagulation zeigen. Werden jedoch zu der erhitzten Lösung nachträglich Salze zugesetzt, so tritt dann die Koagulation ein.

Ferner ist die Reaktion der Eiweißlösung für den Verlauf des Koagulationsvorganges wesentlich; eine vollkommene Ausfällung ist nur möglich, wenn

---

[1] Bull. de la Bourse aux Cuirs de Liège. 1901; Collegium. 1902. p. 80. — [2] Bull. de l'Assoc. belge des chim. **17.** 1903. — [3] Bull. de la Soc. chim. de Belg. **18.** 1904. — [4] Hinsichtlich der Eiweißkörper gilt das in Fußnote 1 auf p. 68 Gesagte. Nur das für die Kolloidchemie wesentliche Material konnte berücksichtigt werden; soweit die Arbeiten das Gebiet der Eiweißchemie betreffen, sind sie in der einschlägigen Spezialliteratur gewürdigt; insbesondere wird auch hier auf das Werk von O. COHNHEIM verwiesen.

die Lösung schwach sauer ist. Bei stärker saurer oder alkalischer Reaktion ist die Koagulation unvollständig, es bleibt immer ein Anteil des Eiweißes in Lösung. Dieses eigentümliche Verhalten erklärt sich dadurch, daß das ausfallende (denaturierte) Eiweiß mit Säuren und Alkalien lösliche Verbindungen, Acidalbumine bzw. Alkalialbuminate liefert, während es in Wasser und Lösungen von Neutralsalzen unlöslich ist. Die Acidalbumine sind wie erwähnt in Wasser leicht löslich, werden jedoch durch ganz geringe Elektrolytmengen gefällt; die Alkalialbuminate sind ebenfalls leicht im Wasser löslich und werden durch Salzzusätze, die allerdings größer sein müssen, als bei den Acidalbuminen, gleichfalls ausgefällt, wobei die Erdalkalisalze in geringerer, die Alkalisalze erst in höherer Konzentration Fällung bewirken.

Diese ziemlich komplizierten Vorgänge, deren Wesen vorläufig nicht bekannt ist, bedingen die merkwürdigsten Erscheinungen bei der Hitzekoagulation der Eiweißkörper und erfordern zur Erzielung einer vollständigen Ausfällung des betreffenden Kolloids die genaueste Beobachtung der Reaktion und des Salzgehaltes der Lösung. Ist die Lösung also z. B. durch Dialyse salzfrei erhalten und mit wenig Säure oder Alkali versetzt, so bleibt sie beim Erhitzen klar. Eine Spur von Kochsalzlösung fällt im ersten Falle das gelöste Acidalbumin völlig aus; dabei ist die Art des ausfällenden Salzes ohne wesentlichen Einfluß auf die Fällung. Im zweiten Falle tritt insbesondere durch Kalksalze, auch durch größere Mengen von Neutralsalzen Fällung des Alkalialbuminats ein, doch ist sie meist nur unvollständig.

Die geschilderten Vorgänge sind für die experimentelle Eiweißchemie von größter Wichtigkeit, doch ist ihre Theorie wenig erforscht.

b) Koagulation der Eiweißkörper durch Salze.

Es wurde oben (p. 68) gezeigt, daß gewisse Salze in Lösungen von Eiweißstoffen reversible Ausfällungen bewirken und darauf hingewiesen, daß Schwermetallsalze fast durchwegs irreversible Zustandsänderungen hervorrufen. Derartige Fällungsreaktionen sind für die Eiweißchemie von großer Bedeutung; als wichtige Fällungsreagenzien werden dort z. B. Eisenchlorid, Kupfersulfat, Kupferacetat, Quecksilberchlorid, Bleiacetat u. a. verwendet.

Die Frage nach dem Mechanismus derartiger Fällungsvorgänge hat W. Pauli in ausführlichen Experimentaluntersuchungen behandelt. Es zeigte sich zunächst, daß die Wirkung der Erdalkalien Ca, Ba, Sr deutlich unterschieden ist von jener der eigentlichen Schwermetalle Zn, Fe, Cu usw., indem bei den ersteren auch die Natur des Anions — ähnlich wie bei den Alkalisalzen — für das Fällungsvermögen maßgebend ist, während bei den letzteren die Rolle des Kations so wesentlich ist, daß schon ganz geringe Salzmengen, unabhängig von der Natur des Anions Fällung hervorrufen.

Beim Studium der Eiweißfällung durch Erdalkalisalze[1] zeigten Fällungsversuche mit Salzen desselben Kations und verschiedenen Anionen, daß das Fällungsvermögen in folgender Reihenfolge zunimmt:

$$C_2H_3O_2 < Cl < NO_3 < Br < J < CNS .$$

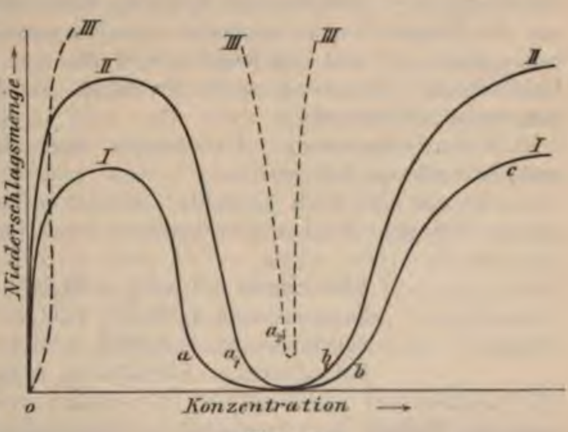
Vergleicht man hiermit die für Alkalisalze gefundene Fällungsordnung (p. 70), so zeigt es sich, daß sie genau umgekehrt ist.[2] Werden hingegen Fällungsversuche mit demselben Eiweiß und [illegible] verschiedener Alkalisalze durchgeführt, so steigt die Fällungsfähigkeit nach der Kationreihe Mg, NH_4, K, Na, was mit den früheren Neutralsalzfällungen übereinstimmt.

[1] [illegible] — [2] Die hier gegebene Anionenreihe [illegible] einer steigenden Wert des Fällungs[illegible]

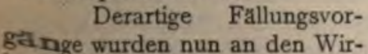
Diesen Tatsachen zufolge muß es Salzkombinationen geben, bei denen die fällungshemmende Wirkung von Alkalikation die fällende Wirkung des Erdalkalisalzes übertrifft, so daß gar keine Koagulation eintritt. Der Versuch bestätigte diese theoretische Folgerung, indem Gemenge von Calciumrhodanid mit Acetaten, Nitraten und Chloriden der Alkalien und des Mg keine Fällung hervorriefen. Bei höheren Konzentrationen des fällenden Erdalkalisalzes nimmt das Hemmungsvermögen des Alkalisalzes ab und kann sich unter Umständen sogar in eine fällende Wirkung verwandeln. Die Ursache dieser Gesetzmäßigkeiten und gegenseitigen Beeinflussungen ist unbekannt.

Von besonderer Wichtigkeit ist bei den Erdalkalifällungen die Reaktion der Eiweißlösung, da sie bekanntlich für den elektrischen Ladungssinn des Eiweißes bestimmend ist. So erklärt sich die interessante Erscheinung, daß bei ganz geringem Säuregehalt des Gemenges (0,01, sogar 0,02 n-Salzsäure) die Jodide und Rhodanide der Alkalien, bei höherem Säuregehalt (0,03 n-HCl und mehr) sämtliche Alkalisalze irreversible Fällungen hervorrufen. Es konnten auch bestimmte Einflüsse der Konzentration sowie antagonistisch wirkende Salzkombinationen gefunden werden, welche bei Gegenwart freier Säuremengen überhaupt keine Koagulation hervorbrachten. Im allgemeinen zeigte es sich, daß die Alkalifällungen bei Gegenwart freier Wasserstoffionen vielfach mit den Erdalkalifällungen Übereinstimmung zeigen, was darauf hinweist, daß beide Vorgänge dem Eintritt gewisser elektropositiver Ionen in das Proteïn in festerer Bindung zuzuschreiben sind.[1]

Die wesentlichste Eigentümlichkeit der Schwermetallfällungen wurde schon oben angedeutet, sie liegt in dem überwiegenden Einfluß des Kations. Weitere Gesetzmäßigkeiten dieses Vorganges wurden ebenfalls von W. PAULI[2] gefunden. Es ergab sich, daß die Konzentration der fällenden Lösung die Koagulation in völlig anderer Weise beeinflußt, als es bei den Alkali- und Erdalkalisalzen der Fall ist. Während hier eine gewisse, relativ hohe Konzentration den Schwellenwert der Ausflockung bildet, dessen Überschreiten zu einem Maximum und im weiteren Verlauf zu keiner ersichtlichen Änderung führt, wirken bei Schwermetallsalzen schon ganz geringe Salzmengen ausfällend, bei zunehmender Konzentration wird ein Maximum der Ausflockung erreicht, das weiterhin sogar auf null herabsinken kann, so daß eine Wiederauflösung eintritt. Doch kann diese Erscheinung keineswegs dahin gedeutet werden, daß die Koagulation reversibel sei, denn die verschiedensten Umstände deuten darauf hin, daß die so entstandenen Lösungen völlig veränderte Molekülkomplexe enthalten.



Figur 7.



Derartige Fällungsvorgänge wurden nun an den Wirkungen des Zinksulfats in Kombination mit verschiedenen Neutralsalzen studiert. Es zeigte sich, wie aus der schematischen Abbildung (Figur 7) ersichtlich ist, die als Abszissen die verwendeten Salzkonzentrationen, als Ordinaten die Niederschlagsmengen

[1] Die Erdalkalifällung tritt auch bei alkalischer Reaktion ein, ist also nicht an das Vorhandensein freier H-ionen gebunden. — [2] Beitr. z. chem. Phys. u. Path. 6. 233—259. 1905.

verzeichnet, daß bei steigender Konzentration zwei Maxima der Fällung eintreten, zwischen denen eine Zone fallender Koagulation liegt, die bei größerer Konzentration der Eiweißlösung breiter, bei geringerer enger ist. Wird innerhalb des Fällungsgebietes *oa* die Fällung mit Wasser verdünnt, so bleibt sie bestehen, am absteigenden Ast der Kurve *oa* wird sie sogar verstärkt; innerhalb des Fällungsgebietes *ac* löst sich die Fällung bei Verdünnung, solange die Konzentration unter *a* bleibt wieder auf, bei weiterer Verdünnung tritt irreversible Ausfällung ein. Die Kurven *II* und *III* zeigen den entsprechenden Verlauf für höhere Eiweißgehalte; die beiden Fällungsgebiete rücken aneinander, bei *III* bleibt immer eine Menge Niederschlag bestehen.

Bei Kupfersulfat und Silbernitrat zeigten sich etwas andere Ausfällungswirkungen. Bei ersterem trat nur ein einziges Fällungsmaximum und völlige Lösung im Überschusse des Fällungsmittels ein. Das Silbernitrat vermag nur wenig Albumin zu lösen, es kommt also nicht zur Erscheinung eines Fällungsminimums bei steigender Konzentration, wie es bei den bisher genannten Salzen auftritt.

Für andere Elektrolyte, die gleichzeitig mit Schwermetallsalzen zugesetzt wurden, ließen sich folgende Fällungswirkungen feststellen. Bei sehr schwachen Zn-Konzentrationen (0,005 *n*) hemmen Neutralsalze die Fällung, bei hohen Zn-Konzentrationen (4 *n*) verstärken sie dieselbe. Hemmung, bezw. Verstärkung wachsen in der Reihe:

$$SO_4 < Cl < C_2H_3O_2 < NO_3 < Br < J < CNS \quad .$$

Dazwischenliegende Konzentrationen werden in komplizierter Weise durch Neutralsalze sowohl in verstärkendem als auch im hemmenden Sinne beeinflußt. Die Kurve *I* mit Zinksulfatlösung wird unter dem Einfluß zugesetzten Rhodansalzes so verändert, daß sie etwa die Form *III* annimmt, so daß also gewisse Elektrolytzusätze ebenso wirken, wie ein gesteigerter Eiweißgehalt des Systems.

Für den Mechanismus der Eiweißfällung ist vermutlich die Tatsache der beträchtlichen hydrolytischen Spaltung von Schwermetallsalzen, deren Einfluß auf die Koagulation anorganischer Sole in neuerer Zeit vielfach bestätigt wurde (vgl. später p. [illegible]), von einschneidender Bedeutung. Sie erklärt vor allem die großen Unterschiede der Schwellenwerte für Alkali- und Erdalkalisalze einerseits, Schwermetallsalze andererseits.

Weitere theoretische Darlegungen über die Eiweißfällungen werden an anderer Stelle (p. [illegible]) gegeben.

Es sei hier noch erwähnt, daß [illegible] die Schwermetalleiweißfällung als [illegible] Gleichgewicht betrachtet und folgende Systeme:

[illegible] + $CuSO_4$ + H_2O
[illegible] + $CuSO_4$ + H_2O
[illegible] + $AgNO_3$ + H_2O
[illegible] + $AgNO_3$ + H_2O

[illegible] untersuchte. Er fand, daß [illegible] mit den Salzen [illegible] auf Grund einer graphischen Darstellung [illegible] Phasen [illegible] bestimmter [illegible] die einzelnen Phasen zusammen[illegible]

c) Eiweißfällung durch organische Verbindungen.

Eiweißkörper werden aus ihren Lösungen durch eine große Anzahl veredener organischer Stoffe ausgefällt.

Als wichtiges Fällungsmittel kommt zunächst der Alkohol in Betracht, in ı alle Eiweißstoffe unlöslich sind. Es gilt, wie K. Spiro[1] findet, auch hier Regel, daß salzfreie Lösungen durch Alkohol schwer gefällt werden, während Zusatz von ganz wenig Salz sofort eine irreversible Ausfällung (Denaturierung) tritt. Harnstoff und alkohollösliche Salze begünstigen die Löslichkeit des Eiweißpers in Alkohol. Aceton fällt Eiweißstoffe zunächst reversibel, erst allmählich t Denaturierung ein.

Bekannt ist die Fällungswirkung durch Formaldehyd, ferner durch Gerbsäure.

Zu erwähnen sind ferner die Fällungen, welche nach M. Heidenhain[2] sische Farbstoffe (Malachitgrün, Brillantgrün, Auramin, Neufuchsin u. a.) sowie ıre Farbstoffe (Ponceau, Violettschwarz, Palatinrot, Neucoccin usw.) in Eiweißungen erzeugen. Auf Grund der Ergebnisse dieser Fällungsreaktionen, (welche rigens für die Theorie der histologischen Färbungen wichtig sind), ist anzumen, daß es sich hierbei wesentlich nicht um physikalische Vorgänge, sondern ı die Bildung von komplexen Eiweißverbindungen handelt.

d) Andere Fällungsvorgänge.

An dieser Stelle möge zunächst der Gerinnung gewisser Eiweißkörper wähnung getan werden; sie besteht in einer Ausfällung der durch Fermentkung chemisch veränderten Eiweißkörper (Kasein, Fibrinogen usw.), wobei jedoch ser ausgefällte Zustand eine Zwischenstufe zwischen der primären Lösung und eigentlichen Koagulation ist, da dieses „geronnene“ Eiweiß durch nachträgle Erwärmung oder Anwendung von Fällungsmitteln erst vollständiger koagut wird.

Ein Übergang der Eiweißkörper in den ungelösten Zustand erfolgt nach Ramsden[3] schon durch rein mechanische Wirkungen, Schütteln, Gasblasen v.; weiter auch durch Oberflächenwirkung, Eintragen von Tierkohle oder geınntem Ton in die Eiweißlösung. Bei der Fortführung dieser Untersuchungen[4] Ramsden ferner gefunden, daß alle Eiweißkörper mehr oder weniger rasch der Oberfläche ihrer Lösungen feste oder stark zähflüssige Häutchen abeiden, welche mechanisch gesammelt werden können. Im allgemeinen vollzieht ı diese Absonderung bei Stoffen, welche die Oberflächenspannung ihres ungsmittels herabmindern an der Grenze der Lösung und einer Gasoberfläche zwar schon in äußerst verdünnten Lösungen. Die Häutchen sind manchin der Mutterlauge löslich, in anderen Fällen jedoch völlig unlöslich und en oft eine auffallend hohe Viskosität. In Mischungen von Lösungen zweier fe, von denen jeder für sich die Oberflächenspannung des Lösungsmittels nindert, scheidet sich zunächst nur derjenige aus, der die größere Verminderg derselben bewirkt

Diese Beobachtungen wurden mit Vorteil zur Erklärung verschiedener Ereinungen, welche bei Eiweißkörpern auftreten, herangezogen. Auch die Fällungen anischer Kolloide durch Äther, Chloroform usw., die rasche Bildung der Milcht, die Verluste bei der Filtration von Eiweißkörpern und anderen Kolloiden ch feine Filter sind Vorgänge, welche vielleicht durch die Annahme der Bildung Oberflächenhäutchen eine befriedigende Erklärung finden.

---

[1] Beitr. z. chem. Phys. u. Path. **4.** 300—322. 1903. — [2] Pflügers Arch. **90.** 115—230. ι. — [3] Du Bois-Reymonds Arch. 1894. 517. — [4] Proc. Roy. Soc. London. **72.** 156—164. }.

Allgemeinere Bedeutung scheint einem Fällungsvorgang zuzukommen, den K. WINKELBLECH[1] beschrieben hat. Wird eine Leimlösung mit Benzin geschüttelt, so bildet sich eine Art steifer Emulsion aus Leim, Benzin und Wasser, die sich beim Stehenlassen von der Flüssigkeit abtrennt. Diese Reaktion erwies sich als so empfindlich, daß noch in 10 ccm einer Lösung, welche 0,006 g Gelatine im Liter enthielt, auf diese Weise ein merklicher Trübungsring zu beobachten war. Außer Gelatine zeigten noch andere kolloidale Lösungen nach energischem Schütteln mit Benzin (ebenso auch mit Petroleum, Benzol usw.) beim Stehenlassen ähnliche Fällungen, so z. B. Stärkelösung, Gerbsäure, Wasserglaslösung. WINKELBLECH erklärt diesen Vorgang damit, daß die beim Durchschütteln des Gemenges entstehenden zahlreichen Einzeltröpfchen dank ihrer beträchtlichen Oberflächenspannung die Teilchen der kolloidalen Lösung in ihre Oberfläche aufnehmen, wobei diese zu größeren Komplexen zusammentreten und hierbei eine Art von Gel bilden. Beiläufig sei bemerkt, daß dieser Vorgang sich als geeignet erwiesen hat, den Gehalt einer Gelatinelösung zu ermitteln, indem diejenige Verdünnung der Lösung aufgesucht wurde, bei der eben noch eine geringe Ausscheidung durch Schütteln mit Kohlenwasserstoff eintrat. — Auch von H. KOCH[2] wurde neuerdings ein ähnlicher Fällungsvorgang zur Klärung von kolloidalen Metallsulfidlösungen durch Schütteln mit organischen flüssigen Stoffen angegeben, auch Abwässer lassen sich mit dieser Methode nach WINKELBLECH, wie W. BILTZ und O. KRÖHNKE geprüft haben[3], klären.

D. Die gegenseitige Fällung kolloidal gelöster Stoffe.

Die Gesetze der gegenseitigen Beeinflussung kolloidaler Lösungen haben für die Kolloidforschung das wesentlichste Interesse, denn es kann nach dem jetzigen Stande der Wissenschaft gesagt werden, daß eben diese Vorgänge, die sich als eng zusammenhängend mit dem elektrischen Zustand der Kolloide erweisen, in Verbindung mit den später zu erörternden Vorstellungen über die Adsorption die gemeinsame Basis zur Erklärung der Koagulationserscheinungen und auch des kolloidalen Zustandes überhaupt bilden.

Ferner konnten diese Gesetze mit Erfolg zur Deutung verschiedener anderer wichtiger Vorgänge (der Bakterienagglutination, des Färbeprozesses usw.) herbeigezogen werden.

Nach einer Beobachtung von H. PICTON und S. E. LINDER[4] fällen gewisse organische Farbstoffe einander aus ihren Lösungen aus und zwar, wie sich bei hierauf bezüglicher Prüfung ergab, besonders solche, die in Lösung verschiedensinnige elektrische Ladung zeigen. A. LOTTERMOSER[5] bestätigte, daß der Einfluß, den die Kolloide aufeinander ausüben, im engsten Zusammenhang mit deren Verhalten gegen den Strom steht, indem nur jene Sole sich gegenseitig ausfällen, die verschiedenen Wanderungssinn im Stromgefälle aufweisen (vgl. Tabelle auf p. 43). Systematische Untersuchungen hat hierüber W. BILTZ[6] angestellt, indem er eine große Reihe sowohl positiv als auch negativ geladener Hydrosole auf ihre gegenseitige Wirkung prüfte; in allen Fällen zeigte sich hierbei die Gültigkeit der Annahme, daß sich *nur entgegengesetzt geladene* Hydrosole aus ihren Lösungen auch ohne Elektrolytzusatz gegenseitig *ausfällen*, während *gleichartig geladene sich nicht ausfällen*. Doch bestehen in bezug auf das relative Mengenverhältnis wesentliche Unterschiede. Versetzt man nämlich das eine Sol mit allmählich ansteigenden Mengen des anderen, so zeigt es sich, daß bei kleinen Mengen keine Veränderung, bei zureichenden größeren Mengen völlige Ausfällung, bei

[1] Z. angew. Ch. **19**. [illegible] 1906. — [2] Z. analyt. Ch. **46**. 31. 1907. — [3] Z. angew. Ch. **20**. [illegible] 1907, s. auch [illegible] Z. f. Elektroch. **13**. 540. 1907. — [4] Journ. Chem. Soc. **71**. [illegible] — [5] „Anorganische Kolloide" p. [illegible] — [6] Ber. **37**. 1095 bis 1116. 1904.

noch höheren Zusätzen wieder keine Veränderung auftritt. In der folgenden Zusammenstellung finden sich z. B. die Erscheinungen bei der Ausfällung des Goldhydrosols durch Thoriumhydroxyd:

10 ccm Goldhydrosol mit 1,4 mg Au + 5 ccm kolloidalem Thoriumhydroxyd variabler Konzentration.

mg ThO_2	Beobachtete Erscheinungen nach der Mischung	nach 30 Minuten
0,5	keine Fällung	höchst geringe Trübung
1,0	höchst feine Flocken	höchst feine Flocken
2,0	langsames Absetzen	langsames Absetzen
2,5	schnelles Absetzen, völlige Fällung	völlige Fällung
3,0	langsames Absetzen, völlige Fällung	völlige Fällung
4,0	höchst feine Flocken	Flocken völlig abgesetzt
5,0	keine Fällung	unverändert

Ähnliche Erscheinungen ergaben sich bei einer großen Zahl von Fällungsversuchen, es besteht also im allgemeinen für je ein Paar in Wechselwirkung tretender Kolloide ein Fällungsoptimum, wobei Überschreitung desselben nach beiden Richtungen hin Verminderung oder sogar Ausbleiben der Fällung verursacht. Die völlige Ausfällung zweier entgegengesetzt geladener Kolloide ist demnach an Innehaltung bestimmter Mengen-(„Äquivalenz"-) Verhältnisse gebunden.

Aus den angestellten Versuchsreihen ergeben sich annähernd die folgenden Mengenverhältnisse beim Fällungsoptimum:

	Fe_2O_3 mg	ThO_2 mg	CeO_2 mg	ZrO_2 mg	Cr_2O_3 mg	Al_2O_3 mg
1,4 mg kolloidales Gold werden ausgefällt von . .	3	2,5	4	1,6	0,3	0,1—0,2
28 mg kolloidales Sb_2S_3 werden ausgefällt von . .	32	20	11	6,5	3,0	2,0
24 mg kolloidales As_2S_3 werden ausgefällt von . .	13	6	4	2,0	0,5	2

Vergleicht man in dieser Tabelle die positiven Kolloide in der Anordnung, in der sie auf konstante Mengen negativer Kolloide fällend wirken, so ist ersichtlich, daß diese annähernd gleich ist, ob man die Fällungswirkung gegen Au, Sb_2S_3 oder As_2S_3 mißt. Es zeigt sich also, daß die fällende Wirkung der Kolloide ganz bestimmten Gesetzen unterliegt.

Die gegenseitige Einwirkung kolloidal gelöster Stoffe ist demnach keinesfalls auf chemische Ursachen zurückzuführen, sondern hat ihren Grund in dem physikalischen Zustand, insbesondere der elektrischen Ladung der beiden in Beziehung tretenden Kolloide. Bei der Kolloidfällung vereinigen sich die beiden Sole zu einer Absorptionsverbindung, welche sodann, falls geeignete Mengenverhältnisse bestehen, als gemischtes Gel ausfällt.

Diese Tatsachen sind geeignet, eine anschauliche Begründung der oben dargelegten „Fällungsregel" (p. 48) für Salze zu liefern. Schon W. Spring[1] nahm, wie bereits erwähnt wurde, an, daß Lösungen von Salzen höherwertiger Kationen hydrolytisch abgespaltenes Hydroxyd enthalten, das kolloidal gelöst ist. Es ist nun die Annahme naheliegend, daß dieses kolloidale Hydroxyd der

[1] Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **19**. 204—236. 1900.

Träger der Fällungswirkung für negativ geladene Hydrosole ist, und je mehr hydrolytisch abgespaltenes Hydroxyd vorhanden ist, umso energischer wird die Salzlösung koagulierend wirken. Diese Annahme erhält eine Stütze durch die Tatsache, daß kolloidale Eisenhydroxydlösung (+) durch Aluminiumchloridlösung, also hydrolytisch abgespaltenes Aluminiumhydroxyd (+), nicht gefällt wird, wie überhaupt die Fällungsregel bezüglich positiver Hydrosole keine Geltung hat.

Ferner zeigt es sich, daß die Intensität der Fällungswirkung von Salzen des Th, Fe, Al auf die Sole von As_2S_3 und Sb_2S_3 ganz ähnlich ist, wie gemäß den früher erwähnten Angaben jene der entsprechenden kolloidalen Hydroxyde. Die Salze wirken allerdings im allgemeinen intensiver als die reinen Hydroxyde, was sich daraus erklärt, daß bei den Salzlösungen gleichzeitige Fällungswirkung von Kolloid und Elektrolyt zur Geltung kommt.

Auch V. Henri, S. Lalou, A. Mayer und G. Stodel[1] haben Versuche über die Fällung von entgegengesetzt geladenen kolloidalen Lösungen angestellt, welche im allgemeinen die Ergebnisse von W. Biltz bestätigten. Silberhydrosol wurde erst durch Zufügung einer gewissen Menge kolloidalen Eisenhydroxyds, die einen kritischen Punkt übersteigen mußte, gefällt. Dieselben Autoren untersuchten auch Gemenge von Kolloiden mit gleicher elektrischer Ladung und fanden, daß derartige Gemenge aus einem unbeständigen und einem beständigen Kolloid bei nachherigem Elektrolytzusatz sich so stabil erweisen, als wäre nur das beständige Kolloid vorhanden. Diese Tatsache brachten sie mit der Wirkung der Schutzkolloide in Beziehung.

J. Billitzer[2] hat ferner die theoretische Erwägung ausgeführt, daß die gegenseitige Fällung eben dann vollständig sein muß, wenn das Mengenverhältnis der einzelnen Kolloide im umgekehrten Verhältnis der Ladung pro Mengeneinheit steht, welche die einzelnen Kolloide tragen. Die Richtigkeit dieser Vermutung wurde unter der Annahme geprüft, daß die Menge der bei der Koagulation mitgerissenen Ionen Aufschluß über die Größe der Ladung eines Kolloids gibt (vgl. p. 51). Wurde aus den Titeränderungen, welche die Hydrosole von As_2S_3, Sb_2S_3 und Fe_2O_3 bei der Koagulation durch Chlorbariumlösung in dieser hervorriefen, das relative Verhältnis der Ladungen ermittelt, so ergab das Experiment, daß tatsächlich vollständige gegenseitige Ausfällung dann eintrat, wenn die in die Mischung eingeführten Volumina sich umgekehrt verhielten, wie die beiden Ladungen.

Durch Überführungsversuche wurde ferner konstatiert, daß zu beiden Seiten des Fällungsoptimums die über dem unvollständig gefällten Gel stehende Flüssigkeit beide Kolloide nebeneinander in Solform enthält. — Gewisses Interesse bietet die Beobachtung, daß viele Kolloide aufeinander selbst dann einwirken, wenn sie gleiche Ladungen tragen. So zum Beispiel wird eine trübe Lösung von Benzo- [illegible] ganz klar und schmutzigbraun, wenn sie mit kolloidalem [illegible] versetzt wird. Eisenhydroxyd (+) fällt sie [illegible].

[illegible] noch komplizierter. [illegible] eine Schutzwirkung aus. [illegible] Sb_2S_3 und As_2S_3 unter [illegible] Fällung eines ge- [illegible] Überführungsversuche [illegible] Lösung als positiv [illegible] und eine Reihe anderer [illegible] wird zum [illegible]

[1] [illegible] — [2] Wien. Ber. 113.

hutzwirkungen auf; hingegen wird es durch ein Gemisch von Gelatine und mmoniak (nach obiger Annahme negativ) gefällt; ein Gemisch von Gelatine und olloidalem Ferrihydroxyd bleibt endlich auf Zusatz von Ammoniak ganz klar, eigt jedoch nachher anodische Konvektion.

Neuere Arbeiten von W. PAULI[1] weisen auf die Folgerungen hin, welche ich aus diesen Gesetzmäßigkeiten zur Erklärung der Vorgänge der Eiweißfällung ziehen lassen. Wie früher gezeigt wurde (p. 43), besitzt elektrolytfreies Eiweiß gar keine Ladung, mit Säuren versetztes Eiweiß ist positiv, alkalisches Eiweiß negativ geladen. Auf Grund der obigen Darlegungen läßt sich voraussetzen, daß dialysiertes Eiweiß durch andere Kolloide — also zum Beispiel Metallsalzlösungen mit hydrolytisch abgespaltenem Metallhydroxyd — nicht gefällt wird, während durch negativ geladene Kolloide (Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, saure Farbstoffe) nur dann eine Fällung eintreten kann, wenn dem Eiweiß vorher durch Säurezusatz positive Ladung erteilt wird. Die Versuche bestätigen vollauf diese Voraussetzungen. Es läßt sich daher auch aussagen, daß natives Eiweiß, welches ohne weiteres durch Lösungen der Schwermetallsalze (die nach den obigen Auseinandersetzungen sich wie positiv geladene Kolloide verhalten) gefällt wird, negativen Ladungssinn besitzt.

PAULI nimmt an, daß dieser negative Ladungssinn den natürlich vorkommenden gelösten Eiweißstoffen durch einen geringen Gehalt an bestimmten Alkalisalzen, wie z. B. $NaHCO_3$ und Dinatriumphosphat erteilt wird. Aus zugesetzten Lösungen von Erdalkalisalzen machen die genannten Salze eine geringe Säuremenge frei, welche hinreicht, um die native Eiweißlösung „umzuladen". Daher sind bei nativen Eiweißlösungen, gemäß deren Ladungssinn, die Kationen zugefügter Elektrolyte, nach Zusatz von Erdalkalisalzen aber infolge des positiv gewordenen Ladungssinnes deren Anionen für die Fällungswirkung maßgebend. Ähnliche Vorstellungen lassen sich vielleicht zur Erklärung der beschriebenen komplizierten Eiweißfällungen durch Alkali- und Erdalkalisalze, ebenso der früher (p. 73) erwähnten Vorgänge der gleichzeitigen Einwirkung von Säuren und Erdalkalisalzen mit Erfolg heranziehen.

Ähnliche Erscheinungen wurden auch vielfach bei der gegenseitigen Beeinflussung anorganischer Kolloide beobachtet. In allen Fällen erfolgte eine Wiederauflösung eines Gelgemenges durch Elektrolytzusätze, welche bei beiden Komponenten gleichen Ladungssinn hervorrufen, indem das eine Kolloid „umgeladen" wird. Kieselsäuresol ist zum Beispiel in alkalischen oder sehr schwach sauren Lösungen elektronegativ, wird aber mit Zunahme der Säure positiv geladen. Neutrale oder ganz schwach saure kolloidale Kieselsäure ist gegen Elektrolytzusätze ($BaCl_2$, HCl, K_2SO_4, NH_3) sehr unempfindlich; setzt man ihr jedoch ganz wenig Ammoniak zu (erhöht also die — Ladung), so wird sie durch $BaCl_2$ sofort koaguliert. Ein neuerlicher Zusatz von Salzsäure (der + Ladung erteilt, also „umladet") verursacht Auflösung des Gels. Die Wichtigkeit dieser Tatsachen für die Erklärung des Vorganges der Peptisation (p. 8) ist naheliegend. Auch bei organischen Farbstoffen konnten eine Reihe interessanter Beziehungen beobachtet werden, welche sich in bezug auf Schutz- und Fällungswirkungen und Wiederauflösungen mit den gegebenen Theorien völlig vereinbaren ließen.

Daß auch mechanische Suspensionen ähnlichen Gesetzen folgen, wurde zuerst von M. NEISSER und U. FRIEDEMANN[2] gezeigt. Eine Mastixemulsion (die negative Ladung trägt) wird, wie schon erwähnt wurde, durch Elektrolytzusatz sedimentiert, jedoch auch durch positiv geladene Hydrosole (Eisenhydroxyd, basische

---

[1] Beitr. z. chem. Phys. u. Path. 7. 531—547. 1906; Naturw. Rundsch. 21. 3—5, 17—20. 1906. — [2] Münch. med. Wochschr. 51. Nr. 11. 1904.

Farbstoffe gefällt. Die Fällung erwies sich als an bestimmte relative Grenzen gebunden; wurde ein Überschuß der Hydrosole verwendet, so trat sie nicht mehr ein. Gelatine, Serum und derartige organische Kolloide schützen die Mastixemulsion vor Sedimentation, rufen aber selbst Ausflockung derselben hervor, wenn ihnen eine kleine Salzmenge zugesetzt wird, durch die sie + Ladungssinn erhalten; sie wirken dann ebenso wie Elektrolyte. Diese Tatsachen stimmen aufs beste mit den Ergebnissen der Forschungen über das Verhalten von Gemengen aus zwei Kolloiden überein.

Nach H. BECHHOLD[1] übt Gelatine auf die Elektrolytwirkung gegenüber einer Mastixsuspension teils hemmende, unter gewissen Konzentrationsverhältnissen jedoch verstärkende Wirkung aus. In Verdünnungen von 0,0003 — 0,0001% flockt Gelatinelösung für sich eine Mastixtrübung aus; auch bei noch höheren Mengen zugesetzter Gelatine zeigt es sich, daß dieser Zusatz die Sedimentation der Mastixtrübung durch Kochsalz begünstigt, wie aus folgenden Angaben hervorgeht:

1 ccm 1/1-norm. NaCl + 1 ccm Mastixsuspension unter Zusatz von 2%-iger Gelatinelösung:

ccm Gelatinelösung	Ergebnis
0	unverändert
0,0001	Ausflockung
0,0003	Ausflockung
0,001	Ausflockung
0,003	unverändert
0,01	unverändert
0,03	unverändert
0,1	unverändert

Die eben beschriebenen Vorgänge haben Wichtigkeit für die Erklärung der Bakterienagglutination (vgl. p. 61) erlangt. Es ist nicht beabsichtigt, auf diese Forschungsergebnisse genauer einzugehen, da ein anderer Teil dieses Handbuchs[2] sich speziell mit diesen Gebieten beschäftigt, doch sollen in kürzester Weise die wichtigsten Arbeiten angedeutet werden.

LANDSTEINER[3] wies zunächst auf die Analogie der Agglutininabsorption und der Adsorption von Salzen durch anorganische Kolloide hin. M. NEISSER und U. FRIEDEMANN,[4] sowie H. BECHHOLD[5] verglichen in ausführlicher Weise den Vorgang der Agglutination mit gegenseitigen Einwirkungen von Kolloiden. Bakterien bilden in Wasser Aufschwemmungen, welche durch Säuren und Schwermetallsalze leicht, durch Leichtmetallsalze aber schwer ausgefällt werden. Es scheint also, daß sie Stoffe enthalten, die fähig sind, die Ausflockung durch Leichtmetallsalze zu hemmen, denn eine Bakterienaufschwemmung verhält sich so wie eine anorganische Suspension, der etwas Gelatine als Schutzkolloid zugefügt wurde. Tatsächlich gelang es auch, aus Typhusbazillen mittels destillierten Wassers einen Stoff zu extrahieren, der fähig war, Mastixsuspension gegen Ausfällung durch Elektrolyt ($MgSO_4$) zu schützen. Agglutininbakterien besitzen nun einen weit niedrigeren Schwellenwert, lassen sich also durch ganz geringfügige Elektrolytmengen niederschlagen. Es scheint also, daß durch die Agglutination die Wirkung des oben charakterisierten „Hemmungskörpers“ aufgehoben wird. Chemische Veränderungen scheinen dabei eine gewisse Rolle zu spielen, denn es gelang auch, Bakterien durch chemische Einwirkung (Ausfällung mit Bleinitrat, Ferrisulfat, Alkohol, Uranylnitrat und sorgfältiges Auswaschen) so zu verändern,

[1] Z. phys. Ch. 48. 385—423. 1904. — [2] Handbuch der angew. phys. Chemie, Die Rolle der physikalischen Chemie in Medizin und Biologie. — [3] Münch. med. Wochschr. 50. Nr. 18. 1903. — [4] Münch. med. Wochschr. 51. Nr. 10. 1904. — [5] Z. phys. Ch. 48. 385—423. 1904.

daß sie sich in ihrem Verhalten gegen Salze zwischen unveränderte und Agglutininbakterien stellen.

Es stimmt dies auch mit der Vorstellung überein, welche nach P. Ehrlich[1] die Spezifität der Bindung zwischen Bakterium und Immunkörper erklären kann; nach ihr wird dem Agglutinin eine charakteristische Gruppe („haptophore" Gruppe) zugeschrieben, welche sich mit einer entsprechenden Gruppe der bestimmten Bakteriensubstanz „verankert."

W. Biltz[2] betrachtet die Agglutininbakterien als Adsorptionsverbindungen, die aus einer feinen Suspension (den aufgeschwemmten Bakterien) und einer kolloidalen Lösung (den agglutinierenden Substanzen) durch gegenseitige Fällung entstehen. Er wies darauf hin, daß nach Versuchen von Eisenberg und Volk[3] bei allmählich steigenden Agglutininkonzentrationen in bezug auf Sedimentierung der agglutinierenden Substanz ein Optimum erreicht wird, zu dessen beiden Seiten die Agglutination abnimmt. Es stimmt dies völlig mit dem oben gezeigten Verlauf des gegenseitigen Ausfällungsvorganges zweier kolloidaler Sole überein. Ferner zeigt es sich, daß die Verteilung der agglutinierenden Substanz zwischen Bakterien und Lösung dem allgemeinen Verlaufe der Verteilung eines Stoffes zwischen festem Körper und Lösung entspricht, was weiter unten ausführlicher erörtert wird.

E. Weil[4] fand, daß Gelatine auf Typhus- und Cholerabazillen wie ein spezifisches Serum agglutinierend wirkt; dies ist insofern interessant, als man der Gelatine demnach eine haptophore Gruppe zuschreiben und in den beiden Bazillen eine identische Gruppe annehmen müßte. Es widerspricht dies jedoch der Erfahrung, daß Immunsera nur für jeden der beiden Bazillen bestehen und wirksam sind. Daraus geht hervor, daß die Vorstellung einer chemischen Bindung allein tatsächlich keinerlei volle Aufklärung bringen kann, sondern daß dem physikalischen, bzw. kolloidalen Charakter der beteiligten Stoffe eine wichtige Rolle zukommt.

Indessen haben Girard-Mangin und V. Henri[5] gezeigt, daß die Agglutination nicht vollständig mit der gegenseitig Ausfällung verschieden geladener kolloidaler Sole übereinstimmt, wie Versuche ergaben, welche mit aufgeschwemmten roten Blutkörperchen durchgeführt wurden. Es zeigte sich, daß diese Suspension, die negativen Ladungssinn besitzt, sowohl durch positiv, wie durch negativ geladene Kolloide gefällt werden kann. Zur Erklärung des eigentümlichen Verhaltens derartiger Aufschwemmungen nehmen sie an, daß die Blutkörperchen aus einer kolloidalen Umhüllung bestehen, welche Salze (insbesondere $CaSO_4$ und $MgSO_4$) einschließt. Durch die Wirkung dieser Salze soll nun ein zugefügtes instabiles Kolloid so gefällt werden, daß sich um das Blutkörperchen eine Hülle von Koagulum bildet. Dies konnte dadurch bewiesen werden, daß eine isotonisehe Lösung von Rohrzucker aus den Blutkörperchen die vorhandenen Salze durch Diffusion extrahierte, worauf dann die Körperchen tatsächlich nur ganz schwache Fällung durch Kolloide zeigten. Wurden im Gegenteil die Blutkörperchen mit Salzlösungen (NaCl, Sulfate) gewaschen, so nahm ihre Fällbarkeit durch Kolloide (z. B. Eisenoxydhydrat) beträchtlich zu. Auch durch anderweitige Versuche konnte die angegebene Theorie bestätigt werden.

Die mit den eben erwähnten Vorgängen eng zusammenhängenden Fragen der Färbetheorie, der Prinzipien der Abwässerreinigung, sowie der Beziehungen zwischen Toxin und Antitoxin werden an späterer Stelle behandelt.

---

[1] D. med. Wochschr. 1898. 595. — [2] Nachr. k. Ges. d. Wiss. Göttingen. 1904. Heft 1. — [3] Z. f. Hygiene. **40.** 155. 1902. — [4] Centr. Bl. f. Bakt. und Parasitenk. I. **37.** 426—433. 1904. — [5] C. rend. **138.** 1461—1463. 1904; C. rend. Soc. de Biologie. **56.** 866, 931, 974; **57.** 34. 65. 1904.

9. Wirkungen verschiedener Strahlen auf kolloidale Lösungen.

Der Einfluß von Elektronen auf kolloidale Lösungen wurde von W. B. Hardy[1] untersucht; es ergab sich hierbei, daß Blutglobulin in essigsaurer Lösung in einem elektrischen Felde von der Anode zur Kathode, in alkalischer Lösung im umgekehrten Sinne wandert. Bei der Einwirkung von Radiumstrahlen zeigte es sich, daß die elektronegativ geladene Lösung gelblich und undurchsichtig, die positiv geladene beweglicher und wenig opalisierend wird.

W. Spring[2] stellte Versuche über die Durchlässigkeit trüber Medien für X-Strahlen an, indem er die Wirkung einer Schicht von Mastixsuspension, den Hydrosolen des Schwefels, Golds, Platins usw. mit jener der gleichen Schicht reinen Wassers verglich. Um jedoch die Undurchlässigkeit der trübenden festen Substanz selbst zu kompensieren, wurde das Ende des Troges, welcher das reine Wasser enthielt, mit einem kompakten Häutchen von fester Substanz überzogen, deren Menge ebenso groß war, wie jene der im kolloidalen Zustand in der Flüssigkeit befindlichen Substanz. Bei Durchführung des Versuches zeigte es sich, daß die Wirkung auf die photographische Platte in beiden Fällen gleich intensiv sei, daß demnach die X-Strahlen trübe Medien ebenso passieren, wie reines Wasser.

V. Henri und A. Mayer[3] untersuchten die Einwirkung von Radiumbromid auf die Hydrosole des Eisenhydroxyds und des Silbers. Beide blieben nach viertägiger Einwirkung völlig unverändert; wurde jedoch ein Elektrolyt (z. B. Natriumnitrat) in geringer, unter dem Schwellenwert bleibender Konzentration zunächst zugefügt und das Gemenge der Einwirkung des Radiumbromids ausgesetzt, so wurde das kolloidale Eisenhydroxyd koaguliert, das Silber hingegen nicht. Die X-Strahlen, welche negative Ladung tragen, vermögen also nur das positiv geladene Kolloid zu fällen und bleiben auf das negativ geladene ohne Wirkung. — In einer weiteren Bemerkung derselben Forscher[4] werden diese Tatsachen bei Beobachtung anderer Kolloide und zwar bei positiv geladenen, wie Magdalarot und Methylviolett und auch bei negativ geladenen, wie Anilinblau und Kupferferrocyanür neuerdings bestätigt.

10. Fermentähnliche Wirkung von Metallhydrosolen.[5]

Die interessante Tatsache, daß Metallhydrosole energische katalytische Wirkungen ausüben und hierbei in vielen Beziehungen an die organischen Fermente erinnern, wurde von G. Bredig gefunden und in zahlreichen Arbeiten seiner Schüler weiter untersucht.

Insbesondere wurde die katalysierende Wirkung der Metallsole auf die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds studiert. Diese Substanz kann durch die verschiedensten Stoffe: fein verteilte Edelmetalle, MnO_2, PbO_2, ferner durch gewisse, in pflanzlichen und tierischen Säften vorkommende Fermente, die sogenannten „Katalasen" in Wasser und Sauerstoffgas zersetzt werden. Besonders heftige katalytische Wirkungen verursachen kolloidal gelöste Edelmetalle, wie Pt und auch Ag, Au, Pd, Jr, ferner MnO_2 in alkalischer Lösung.

Verschiedene Versuche erwiesen zunächst die Identität der Wirkungen des kolloidalen Platinsols mit denen von Platinmohr.

Diese anorganischen Sole sind, wie die organischen Enzyme, deren Kolloidnatur vielfach bestätigt wurde, heterogene Katalysatoren. Die weitgehende Analogie dieser zwei Körpergruppen findet hierin eine Erklärung und hat Bredig

[1] Proc. Cambr. Phil. Soc. **12.** III. 201. 1903. — [2] Rec. trav. chim. Pays-Bas. **21.** 460—464. 1903. — [3] C. rend. **138.** 521—524. 1904. — [4] Compt. rend. Soc. de Biologie. **57.** 33. 1904. — [5] Näheres hierüber in: G. Bredig, „Anorganische Fermente." Leipzig. 1901.

veranlaßt, die Metallsole als „Anorganische Fermentlösungen“ zu bezeichnen.

Die katalytische Wirksamkeit kleiner Metallmengen ist eine enorm große; G. BREDIG und R. MÜLLER V. BERNECK[1] fanden z. B., daß 1 g-Atom Platin noch in einer Verdünnung von 70 Mill. Liter deutlich katalytisch auf die mehr als millionenfache Menge H_2O_2 wirkte.

Geringe Zusätze von Natriumhydroxyd steigern die Wirkung des Metalles (Gold oder Platin) ganz erheblich, indem bei konstantem Metallgehalt und steigendem Alkaligehalt die Geschwindigkeit der Katalyse wächst. Doch tritt diese Steigerung nicht unbegrenzt auf, sondern erreicht bei einem gewissen Alkaligehalt ein Maximum, um dann wieder abzunehmen; unter Umständen kann die Geschwindigkeit bei großen Alkalimengen sogar geringer sein, als in neutraler Lösung.

Folgende Zahlen, welche für ansteigende Natronmengen die für 50 % der Umsetzung erforderlichen Zeiten angeben, zeigen dieses Maximum der Geschwindigkeitsbeeinflussung sehr deutlich:

	0,05 H_2O_2 + 0,000003 Pt										
Natronmenge	$\frac{1}{\infty}$	$\frac{1}{512}$	$\frac{1}{256}$	$\frac{1}{128}$	$\frac{1}{64}$	$\frac{1}{32}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1 norm.
Zeit f. 50 % Umsetzung in Min.	255	34	28	24	25	22	34	34	70	162	520

Es ist nun bemerkenswert, daß organische Enzyme in analoger Weise durch Zusatz variabler Kalimengen in ihrer katalytischen Wirkung beeinflußt werden, wie J. JACOBSON[2] für Emulsin, Pankreas- und Malzenzym festgestellt hat. Die folgende Tabelle zeigt die bei steigenden Kalimengen erforderlichen Zeiten, zur Entwickelung von je 170 ccm Sauerstoff aus Wasserstoffsuperoxyd durch Emulsin:

	Emulsin + H_2O_2					
Kalimenge	$\frac{1}{\infty}$	$\frac{1}{130}$	$\frac{1}{70}$	$\frac{1}{40}$	$\frac{1}{30}$	$\frac{1}{\cdot 25}$
Zeit in Minuten (170 ccm O_2) .	30	8	6	15	30	< 30

Auch hier tritt also bei steigenden Alkalimengen ein deutliches Maximum der Geschwindigkeit auf. Stellt man daher diese Zahlen in einem rechtwinkligen Koordinatensystem graphisch dar, so ergeben sich in beiden Fällen (beim kolloidalen Metall und auch beim organischen Ferment) Kurven, die einen analogen Verlauf zeigen.

Die Geschwindigkeit der Katalyse hängt außerdem von verschiedenen anderen Umständen ab. Sie sinkt mit steigender Verdünnung des Metallsols und zwar nicht proportional derselben, sondern rascher. Außerdem spielt der Zustand des Kolloids, also die Art seiner Darstellung, seine Vorgeschichte und sein Alter eine wesentliche Rolle. Ganz ähnliche Gesetzmäßigkeiten konnten bei organischen Enzymlösungen beobachtet werden.

Der Einfluß der Temperatur kennzeichnet sich im allgemeinen dadurch, daß kurze Erwärmung die Geschwindigkeit der Katalyse erhöht. Längere Erwärmung hingegen, insbesondere bei Gegenwart von Elektrolyten, schwächt die Wirkung des kolloidalen Platinkatalysators. Bei der katalytischen Vereinigung des Knallgases durch kolloidales Platin konnte daher C. ERNST[3] zeigen, daß bei graduell ansteigender Erwärmung ein Maximum der Aktivität erreicht wird. — Diese beiden Erscheinungen, Erhöhung der katalysierenden Wirkung bis zu einem

[1] Z. phys. Ch. **31.** 258—353. 1900. — [2] Z. physiol. Ch. **16.** 340. 1892. — [3] Z. phys. Ch. **37.** 448—484. 1901.

bestimmten Optimum bei steigender Temperatur und Abschwächung dieser Wirkung durch längere Erwärmung konnte ganz analog bei organischen Enzymen beobachtet werden.

Von höchstem Interesse sind die sogenannten „Vergiftungs- und Lähmungserscheinungen“, die sich bei Metallsolen verfolgen lassen und bei denen die Analogien mit den organischen Fermenten am deutlichsten hervortreten.

Wie G. BREDIG und W. REINDERS[1] fanden, verzögert Schwefelwasserstoff schon in äußerst geringer Menge — in einer Verdünnung 1 : 300000000 — deutlich die Metallkatalyse. Wie schon SCHÖNBEIN gefunden hatte, wirkt Schwefelwasserstoff ebenso auf organische Fermente.

Blausäure setzt schon bei Verdünnungen von 0,0014 mg pro 1 l die Geschwindigkeit der Katalyse durch kolloidales Platin um die Hälfte herab; ganz analog wirkt sie auf organische Fermente wie die Katalase im Blut, Fibrin, Emulsin, Pankreassaft und auf Zymase. Sowohl bei den eben genannten organischen Katalysatoren, als auch bei den Metallsolen zeigt es sich ferner, daß nach einer längeren Zeit anfänglicher Lähmung die katalytische Wirkung wieder allmählich auftritt und sich sukzessive steigert. Die lähmende Wirkung der Blausäure verschwindet also allmählich, der Katalysator „erholt“ sich gewissermaßen von der „Vergiftung“ und wird wieder wirksam.

Ähnliche „Vergiftungserscheinungen“ ließen sich für Gold- und Platinhydrosol bei Einwirkung von Jodcyan, Jod, Brom, Anilin, Arsenwasserstoff, Kohlenoxyd und anderen Substanzen erkennen.[2] Manche dieser Stoffe wirkten auch vergiftend und lähmend auf organische Katalysatoren.

Ganz analoge Erscheinungen wie bei den Solen des Platines und Goldes konnten auch bei jenem des Palladiums erkannt werden (G. BREDIG und K. FORTNER.[3])

Alle diese Erscheinungen deuten auf eine weitgehende Analogie zwischen den katalytischen Wirkungen anorganischer Substanzen und den Fermentwirkungen in der organischen Welt hin.

Die moderne Entwickelung der Wissenschaft von den Enzymen, welche vielfach die Forschungen über die Kolloidalgebilde zunutze ziehen konnte, wird in einem anderen Teile dieses Handbuches geschildert,[4] so daß es genügt, hier auf diese Arbeit zu verweisen.

---

[1] Z. phys. Ch. 37. 323—341. 1901. — [2] BREDIG und REINDERS, l. c.; ferner G. BREDIG und K. IKEDA, Z. phys. Ch. 37. 1—68. 1901. — [3] Ber. 37. 798—810. 1904. — [4] Handbuch der angew. phys. Chemie. G. BREDIG, Kontaktchemie und Lehre von der Katalyse und Enzymwirkung.

Die kolloidalen Gele.

Mußte bereits am Eingange der Betrachtungen über die kolloidalen Lö-
:n darauf hingewiesen werden, daß bei der großen Zahl und Verschieden-
:ner Stoffe, welche in kolloidal gelöstem Zustande aufzutreten vermögen,
lurchgreifende und vollständige Analogie der Eigenschaften dieser Gebilde
zu erwarten sei noch tatsächlich gefunden werden konnte, so gilt dies
ıehr für die nunmehr zu besprechenden kolloidalen Gele. Denn ihre Be-
:nheit hängt wesentlich von äußeren Bedingungen, wie Bildungsweise, Alter
ergl. ab, die neben der stofflichen Zusammensetzung dieser Gebilde eine
;e, in ihrem Wesen jedoch vielfach noch unerkannte Rolle spielen.
Die nun folgenden Auseinandersetzungen sollen daher vor allem einzelne
:wissen Gruppen kolloidaler Gele erkannte und näher untersuchte Erschei-
n zusammenfassen, um Anhaltspunkte zur Beurteilung der bisher bekannten
;chaften dieser Gebilde zu ergeben.

1. Niederschläge und Niederschlagsmembranen.[1]

Die übersättigte Lösung eines festen Körpers stellt in Berührung mit Spuren
:tzteren einen labilen Zustand dar, welcher erst nach Ausscheidung einer
echenden Menge des festen Körpers stabil wird. Zur Auslösung dieser
ıdsänderung bedarf es aber bei kristallisierenden Substanzen im allgemeinen
'orhandenseins eines mikroskopisch kleinen Kristallteilchens der Substanz
oder einer isomorphen Verbindung. Doch kann sich der Vorgang auch
lziehen, daß sich zunächst Tröpfchen einer reicheren übersättigten Lösung
:r Zusammensetzung ausscheiden, welche allmählich fest werdend in den
linischen Zustand übergehen. Der letztere Fall tritt besonders dann ein,
zur Lösung eine zweite Flüssigkeit gefügt wird, in welcher der feste Körper
.ch ist.
Schon FRANKENHEIM[2] führte die Trübung, welche der Zusatz von Alkohol
ıer gesättigten Lösung von Aluminiumsulfat in Wasser bewirkt, auf die
ıg zahlreicher Tröpfchen zurück, die mit der Zeit niederfallen und sich in
ler verwandeln. Ähnlich verhielten sich die Sulfate von Na, Mn und Mg
andere leicht lösliche Salze. —
Dieser Vorgang ist nach O. LEHMANN[3] folgendermaßen zu erklären: „Im
der beschränkten Mischbarkeit der fremden Flüssigkeit, welche einer Lösung

[1] Vgl. O. LEHMANN, Molekularphysik. Leipzig. 1888. I. p. 501—523. — [2] Ann. Phys.
. I. 1860. — [3] Molekularphysik. Bd. I. p. 504.

beigemischt wird, gestaltet sich die Erscheinung nur dadurch komplizierter, daß sich zunächst bei der Mischung Tröpfchen ausscheiden, z. B. viel Salzlösung mit wenig Alkohol und Alkohol mit wenig Salzlösung, welche nach einiger Zeit infolge ihres Übersättigungszustandes kristallisieren, worauf dann das Gleichgewicht abermals gestört ist, insofern die nun gerade im Sättigungszustande befindliche Lösung wieder Wasser an den Alkohol abgibt, dadurch abermals übersättigt wird, somit den Kristall zum Weiterwachsen bringt usw., bis schließlich das ursprüngliche Tröpfchen ganz verschwunden und an dessen Stelle ein Kristall getreten ist." Derartige Tröpfchenbildungen wurden speziell beim Zusammenbringen von alkoholischer Kampferlösung mit Wasser genauer untersucht.[1]

Ähnliche Erscheinungen treten bei chemischen Vorgängen auf, bei denen durch Zusammenbringen von Lösungen schwerlösliche Verbindungen entstehen. Es tritt dann eine Übersättigung ein, welche entweder durch spontane Bildung eines kristallinischen Niederschlags zur stabilen Form des Systems führt, oder es werden, wie früher beschrieben, halbfeste Zwischenstufen entstehen, die erst ganz allmählich zum kristallisierten Zustand des festen Stoffes führen.

Derartige Vorgänge hat bereits G. ROSE[2] betrachtet, als zu einer Calciumchloridlösung Ammonkarbonat gefügt wurde; es bildeten sich kleine Kugeln, die sich später in Kristalle verwandelten. — H. F. LINK[3] fand bei der Fällung von Lösungen der Kalk- und Bleisalze mit Kalilauge, Natronlauge und Kohlensäure runde Körner von halbfester Substanz. — F. F. RUNGE[4] erhielt, indem er verschiedene Salzlösungen mittels der Kapillarwirkung auf Filtrierpapier zusammenfließen ließ, charakteristisch geformte farbige Zeichnungen; so z. B. auf Filtrierpapier, das mit Kupfersulfat imprägniert war, mittels Ammoniumphosphat oder Ferrocyankalium, und ähnlichen anderen Kombinationen anorganischer Salze.

VOGELSANG[5] beobachtete beim Verdunsten des Lösungsmittels verdickter Schwefellösungen, daß sich zunächst übersättigte Tröpfchen bilden, welche immer mehr und mehr des noch in ihnen enthaltenen Lösungsmittels abgeben und so allmählich zu festen, isotropen Kügelchen erstarren, welche dieser Forscher als G l o b u l i t e n bezeichnete. Diese Beobachtung legte er einer Theorie der Kristallisation zugrunde, dahingehend, daß stets die Bildung von Globuliten der Kristallbildung vorausgehe. Indem diese Globuliten sich, solange sie noch genügend plastisch sind, gesetzmäßig anordnen, bilden sie das eigentliche Kristallskelet; sind sie hingegen bereits völlig hart geworden, so wandeln sie sich nicht mehr in Kristalle um.

Ähnliche Ansichten wurden schon früher von C. G. EHRENBERG[6] und H. F. LINK[7] ausgesprochen; wie hier übrigens erwähnt sein mag, wurde diese Globulitentheorie in der Folge vielfach angefochten.

Die bisher erwähnten Tatsachen bezogen sich im allgemeinen auf kristallisierende feste Stoffe; anders liegen die Tatsachen bei amorphen Körpern, sie gehen graduell aus dem flüssigen in den festen Zustand über. Es ist jedoch vielfach unberechtigt, von der Bildung eines „amorphen, unlöslichen" Niederschlages zu sprechen, denn es ist wahrscheinlich, daß bei Erhöhung der Schwerlöslichkeit die Niederschläge äußerst feinkörnig werden, so daß mit Hilfe des Mikroskops die kristallinische Struktur nicht mehr erkannt werden kann. So wurde gefunden, daß auch scheinbar amorphe Substanzen Globuliten bilden, die sich gruppieren können und entweder in Schichten oder konzentrischen Kreisen, die Sphären bilden, ordnen.

[1] O. LEHMANN, Z. f. Kryst. 1. [illegible] — [2] Ann. Phys. (2) 42. 354. 1837; 111. 117. 1860. — [3] Ann. Phys. (2) 46. [illegible] „Über die Bildung der festen Körper." Berlin. 1847. — [4] F. F. RUNGE, „Der Bildungstrieb der Stoffe, veranschaulicht in selbst gewachsenen Bildern." Oranienburg-Berlin. 1855. — [5] Ann. Phys. (2) 143. [illegible] 1871. — [6] Ann. Phys. 36. [illegible] 1836. — [7] l. c.

Der erste Fall tritt ein, wenn zwei Lösungen zusammentreffen, die einen schwerlöslichen Niederschlag geben. Unter geeigneten Bedingungen können sich längs der Grenze der beiden Schichten zusammenhängende Häutchen bilden, die keine homogene Struktur zeigen — wie nach der Art ihrer Entstehung zu erwarten wäre — sondern deren Oberfläche sich bei starker Vergrößerung körnig erweist.

Derartige häutige Niederschläge bezeichnet man nach M. TRAUBE[1] als Niederschlagsmembranen. Ist die eine Flüssigkeit von der anderen vollständig umgeben, so bilden sich unter geeigneten Vorsichtsmaßregeln zusammenhängende Membranen, die in sich selbst geschlossen sind, künstliche Zellen. Solche können aus Leim- und Tanninlösung, aus Eisenchlorid und Wasserglas, Kupfervitriol und Ferrocyankalium erhalten werden.

Für tatsächlich amorphe Niederschläge — und mit solchen hat man es in den meisten Fällen bei Ausscheidung des Gels aus einer kolloidalen Lösung zu tun — gilt im allgemeinen die Tatsache, daß sie niemals durch plötzliche Umwandlung aus dem flüssigen in den festen Zustand übergehen, sondern allmählich fest werden, ohne den amorphen Zustand zu verlassen.

Nach J. M. VAN BEMMELEN[2] geht diese Abscheidung von amorphen Stoffen folgendermaßen vor sich. Sind zwei Flüssigkeiten *A* und *B* nicht mischbar, so bilden sie bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Drucke im allgemeinen zwei Schichten — S_1 und S_2 — eine von *A*, die etwas *B*, und eine von *B*, die etwas *A* gelöst enthält. Ist nun *A* bei den Versuchsbedingungen fest, so können folgende Fälle eintreten:

1. *A* nimmt gleich bei der Ausscheidung den kristallinischen Zustand an; es scheint dies jedoch nur ein besonderer Fall zu sein.

2. *A* scheidet sich amorph aus; dann geschieht dies nicht plötzlich wie im vorigen Falle, sondern ganz allmählich, indem die Substanz eine Reihe labiler Zustände durchläuft, die kontinuierlich stabiler werden. Es können z. B. kleine Tröpfchen entstehen, die nachher allmählich hart werden und zu hornartigen Massen eintrocknen (beobachtet bei der Fällung von Silbermetaphosphat aus Silbernitratlösung mittels Natriumphosphatlösung). In anderen Fällen bilden sich Globuliten, welche den Übergang zur kristallinischen Struktur bilden können. Schließlich kann die sich ausscheidende Substanz *A* zusammenhängende Membranen bilden, welche halbflüssig sind und aus viel *A* mit wenig *B* bestehen.

G. QUINCKE[3] erklärt diese Vorgänge durch die Vorstellung, daß flüssige Niederschläge unlöslicher Verbindungen sich ausscheiden, wenn eine übersättigte Lösung entstanden ist, indem sich zwei Anteile bilden: eine klebrige, ölartige Flüssigkeit *A*, Wasser oder Salzlösung *B*, wobei an der Grenzfläche *A*—*B* eine Oberflächenspannung besteht. Diese ölartige Flüssigkeit wandelt sich ganz allmählich aus dem gallertartigen Zustand in den brüchigen um.

So z. B. bilden Lösungen von $CuCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$ oder $FeCl_2$ mit Ferrocyankalium übersättigte Lösungen, aus denen sich in kurzen Zwischenräumen der periodisch ein flüssiger, ölartiger Niederschlag abscheidet, der später erstarrt. Hierbei wird er undurchsichtiger und spezifisch schwerer, gibt also vielleicht Wasser ab. — Auch bei Lösungen von Calciumnitrat, Chlorcalcium und Calciumbicarbonat, die mit kohlensauren und kaustischen Alkalien zusammengebracht wurden, entstanden derartige flüssige, ölige Niederschläge, welche 1—3 Sekunden, in manchen Fällen stundenlang flüssig blieben, ehe sie erstarrten.

---

[1] Arch. f. Anat. und Physiol. 1866. 87—165. — [2] Z. anorg. Ch. **18.** 14—36. 1898. — [3] Ann. Phys. (4) **7.** 631—682, 701—744. 1902.

2. Mikrostruktur der Gele.

a) Myelinformen.

Nach einer Beobachtung von E. GAD[1] bilden Tropfen von fettsäurehaltigem Öl in Sodalösung ohne jede mechanische Einwirkung Emulsionen, indem vom Öltropfen aus Ästchen in die Flüssigkeit schießen, welche in kleine Tröpfchen zerfallen, während die umgebende Flüssigkeit in lebhafte Bewegung gerät.

G. QUINCKE[2] erhielt beim Zusammenbringen von Eiweiß, fetten Ölen und Wasser ähnliche Gebilde, die spontane Bewegungen zeigten, welche denen der Amöben und lebenden Protoplasmagebilde ähnlich waren. Er suchte die Ursache dieser Erscheinung darin, daß die Oberflächenspannung an der Grenze von Olivenöl und Wasser um 84 % sinkt, sobald in dem Wasser Seife aufgelöst wird. Bildet sich daher an einer Stelle der Oberfläche eines in Wasser befindlichen Öltropfens Seife, so sucht sich die Seifenlösung ungemein rasch auf der Oberfläche des Öltropfens auszubreiten und verursacht dadurch die lebhafte Bewegung, durch welche auch die Tröpfchen abreißen, worauf sich der Vorgang erneuert.

Unter gewissen Verhältnissen entstehen statt einer Emulsion eigentümliche kolben- oder keulenförmige Verästelungen, welche sich gegenseitig verschlingen und verästeln. Nach den Untersuchungen von E. BRÜCKE[3] über derartige Gebilde — welche dieser Forscher wegen ihrer Ähnlichkeit mit Formen, wie sie das in Wasser austretende Nervenmark bildet, als **Myelinformen** bezeichnet hat, — genügt die Erklärung QUINCKES nicht vollständig, da die Erscheinung bei reinem Öl mit Alkali ausbleibt und nur deutlich hervortritt, wenn das Öl einen Zusatz von Ölsäure erhält. Ähnliche Formen ergeben sich bei Anwendung von Cholesterinkristallen und Seifenwasser; wird diese Mischung eingedampft, so gibt sie beim Benetzen mit Wasser neuerlich Myelinformen.

Besonders schöne Bildungen erhielt FAMINTZIN[4] aus Ölsäure mit verdünntem Ammoniak; derartige Formen, nach O. LEHMANNS[5] und R. FUNCKES[6] Beobachtung reproduziert, zeigen Figur 8 und 9.



Figur 8.
Myelinformen (nach O. LEHMANN)



Figur 9.
Myelinformen von erukasaurem Heptylamin ($C_{22}H_{41}O_2 \cdot NH_3 \cdot C_7H_{15}$) mit Wasser, vergr. 85 lin. (R. FUNCKE)

Nach einer neueren Arbeit von G. QUINCKE[7] ist die Bildung der Myelinformen so zu erklären, daß starre Seifenkristalle von einer dünnen Ölsäurehaut umschlossen werden, durch welche Wasser hindurchdiffundiert, so daß das Volumen des Inhaltes zunimmt und die Ölsäureblase wächst, indem sie sich unter Auf-

[1] DU BOIS-REYMONDS Arch. f. Anat. u. Phys. 1878. 181—205. — [2] Arch. f. Physiol. **19.** 120—144. 1870. — [3] Sitzungsber. d. Wiener Akad. **79.** III. 267. 1867. — [4] Bull. Acad. St. Petersburg. **29.** 414—416. 1884. — [5] Molekularphysik. Bd. I. p. 522. — [6] „Über das Verhalten von Heptylaminseifen gegen Wasser." Diss. Heidelberg. 1900. — [7] Ann. Phys. (3) **53.** 503—602. 1894.

sung der eingeschlossenen Seife und Ausbreitung dieser Seifenlösung an der ıßeren Grenze der Ölsäurehaut zu einer zylindrischen Röhre ausdehnt.

O. LEHMANN[1] erweiterte die Vorstellungen über die Ursachen der Myelinldung durch eine Reihe anderer Beobachtungen, die wohl die Notwendigkeit s Vorhandenseins einer Ölsäureschicht zur Entstehung dieser Gebilde, jedoch cht die Annahme QUINCKES unterstützen, daß ihr Inhalt wässerig sei. Im egenteil erwies es sich, daß der Inhalt von gallertiger Konsistenz bleibt, also cht wie QUINCKE annimmt, durch seine Verdünnung und Volumvermehrung s Wachstum verursacht. Vielmehr nimmt LEHMANN an, daß beim Eintreten der ıen Flüssigkeit A (Ölsäure) aus der Flüssigkeit B, mit welcher sie nicht mischr ist (Alkohol mit Seife) in die Flüssigkeit C, mit der sie mischbar ist (Wasser), folge des Binnendrucks, welcher an der Grenze des Tropfens zwischen A ıd B besteht, zwischen A und C jedoch verschwindet, eine äußerst lebhafte usbreitung der Moleküle von A in die Zwischenräume der Moleküle von C ntritt. Ist die Flüssigkeit A sehr zähe, so wird die geringe Kraft der Oberıchenspannung genügen, um bleibende Deformation zu bewirken. Die Bildung r Myelinformen beruht also hiernach auf einer Art Herauspressen eines weichen sten Körpers infolge von Änderungen des Binnendruckes.

b) Die Zellenstruktur der Gele.

An anderer Stelle wurde gezeigt, daß sich längs der Grenzen zweier chichten, die einen unlöslichen Niederschlag geben, zusammenhängende Niederchlagsmembranen bilden können. Diese Membranen können nun unter Umänden zu Polygonalkörpern zusammentreten, indem sie die Wände einer allseits eschlossenen Zelle bilden, welche die Flüssigkeit einschließt. Diese Erscheinung t der Schaumbildung analog, welche z. B. beim Schütteln von Seifenwasser mit uft auftritt, die Schaumzellen bestehen hier aus flüssigen viskosen Wänden und hließen Luft ein.

Im allgemeinen Fall der Ausscheidung eines amorphen Stoffes A, der in ner Flüssigkeit B gelöst war, verläuft also die Entstehung derartiger Hohlkörper , daß sich Wände aus einer viskosen Flüssigkeit L_1 (viel A mit wenig B) bilden, elche eine Lösung L_2 (viel B mit wenig A) einschließen.

Der Vorstellung, daß amorphe Körper sich aus Flüssigkeiten in kleinen olekülkomplexen abscheiden, die befähigt sind, sich unter Umständen in verhiedener Weise aneinanderzulegen, gab bereits NÄGELI[2] Ausdruck. Er beichnete derartige hypothetische Molekülkomplexe, die untereinander durch eine ezifische anziehende Kraft zusammenhängen, als Mizellen und nahm an, daß ırch immer festere Aneinanderlegung und innigere Zusammenfügung derselben ı Netz von Mizellenhaufen sich ausscheidet, welches Flüssigkeit einschließt.

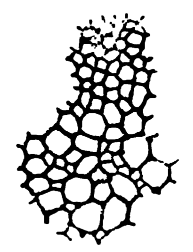
J. M. VAN BEMMELEN[3] nahm nun an, daß bei der Koagulation von Kolloiden Teilchen sich fortschreitend vom Wasser trennen, wobei sie sich in halbssigem Zustande mit Wassermolekülen zu einer zellenartigen Membran oder izelle von gewisser Form anordnen. Diese Mizellen hängen an gewissen Stellen sammen und bilden eine größere Membran, welche aus einem Maschenwerk er Netz besteht.

Diese theoretischen Annahmen erhielten durch die äußerst eingehenden ıtersuchungen von O. BÜTSCHLI völlig neue Gesichtspunkte, da es diesem Forıer gelang, bei einer Reihe von Niederschlägen und kolloidalen Gelen derartige ikrostrukturen tatsächlich nachzuweisen.

---

[1] O. LEHMANN, „Flüssige Kristalle." Leipzig. 1904. p. 254. — [2] „Theorie der Gärung." inchen. 1879. p. 121. — [3] Z. anorg. Chem. **13**. p. 304. 1896; **18**. p. 15. 1898.

Seine Arbeiten nahmen ihren Ausgang[1] von der Untersuchung der Schaumgebilde, welche besonders aus Olivenöl mit Wasser unter Einfluß einer geringen Menge Kaliumkarbonat, Rohrzucker oder Kochsalz, ferner aus Schmierseife mittels Benzol oder Xylol entstanden. In allen diesen Fällen erwiesen sich diese Gebilde bei mikroskopischer Untersuchung als polyedrische Maschenwerke, welche ähnlich wie Bier- oder Seifenschaum aus einem Wabenbau bestehen. Die einzelnen Waben sind so gebaut, daß drei Flächen unter wechselndem Winkel in einem Knotenpunkt zusammentreffen. Die Flächen sind an den Knotenpunkten deutlich verdickt, so daß der Schaum bei schwacher Vergrößerung den Eindruck einer feinkörnigen Struktur macht, während jedoch, wie das Experiment ergab, feinkörnige Einschlüsse nicht vorhanden sind. Die Weite der einzelnen Maschen wurde mit höchstens 0,005—0,001 mm gefunden. Figur 10 zeigt ein derartiges Wabenwerk von Schaum, das aus Olivenöl mittels Kochsalz erhalten wurde. — Ganz analoge Wabenstrukturen stellte BÜTSCHLI bei den verschiedensten Pflanzen- und Tierzellen fest, so daß er auf eine wabige Beschaffenheit des Protoplasmas schließen konnte, welche er zur Erklärung der besonderen Eigenschaften desselben (Bewegungserscheinungen, Wachstum usw.) mit Erfolg heranzog.



Figur 10. Schaum aus Olivenöl mit Kochsalz hergestellt. Partie des Wabenwerks. Vergrößerung 1800. (Nach BÜTSCHLI).

In weiteren Arbeiten wurden die Strukturen der verschiedensten Niederschläge, Hydrosole und Gerinnungsschäume untersucht.

Geronnene kolloidale Stoffe — zum Beispiel Gelatinefällung mit 2 % Gerbsäure, Chromsäure oder Alkohol, Eiweiß, welches durch Hitze oder Salzwirkung gefällt wurde, Fällung von arabischem Gummi mit Alkohol — zeigten vorzügliche Wabenstrukturen.[2]

In gequollenem Agar konnte ebenfalls eine solche erkannt werden, weshalb BÜTSCHLI annahm, daß bei Agar und Gelatine schon im trockenen Zustande eine feine Schaumstruktur vorhanden ist, deren Hohlräume sich bei der Quellung mit Wasser füllen.[3]

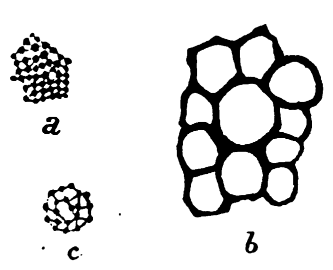
Stärkekleister und die einzelnen Schichten aufgequollener Stärkekörner erwiesen sich bei mikroskopischer Beobachtung als wabig gebaut; beim Eindampfen, Ausfrieren der Stärkelösung oder Fällung derselben durch Tannin entstehen feste Niederschläge, welche gleichfalls feinwabige Strukturen aufweisen.[4] Durch Zusatz von Gelatine zur Stärkelösung und Eindampfen des Gemenges konnte BÜTSCHLI Sphärokristalle erhalten, deren mikroskopischer Bau vollständig dem der natürlichen Stärkekörner entsprach, doch konnte diese „künstliche Stärke“, trotzdem sie sich chemischen Reagenzien gegenüber wie gewöhnliche Stärke verhielt, nicht verkleistert werden.[5]

In zahlreichen anderen geronnenen oder quellbaren Gebilden wurden ferner bei mikroskopischer Untersuchung ähnliche Strukturen gefunden.[6] So z. B. bei Niederschlägen aus löslicher Stärke mit Alkohol, aus Kollodium mit Wasser, aus alkoholischen Lösungen von Harzen (Damar, Schellack) mit Wasser; ferner bei Sphärokristallen, die beim Eintrocknen von Lösungen des Inulins, verschiedener anorganischer Salze ($Na_2HPO_4 \cdot 12 H_2O$, Bleizucker, $CaCO_3$, Salmiak) entstanden; endlich bei Zellulosemembranen, und zwar bei unveränderten, natürlichen Fasern (Baumwolle und Flachs), bei Fasern, die mittels Kupferoxydammoniak aufgequollen waren und bei Zellulosehäutchen, die sich aus der Lösung in Kupferoxydammoniak abgeschieden hatten.

[1] „Untersuchungen über mikroskopische Schäume und das Protoplasma.“ Leipzig. 1892. — [2] Verh. des naturh.-med. Vereins zu Heidelberg. N. F. 5. 28—41. 1892. — [3] Ebenda. 5. 42—43. 1892. — [4] Ebenda. 5. 89—102. 1893. — [5] Ebenda. 5. 457—472. 1896. — [6] Ebenda. 5. 230—292. 1894.

Wie weiterhin[1] gezeigt wurde, kann bei Gelatinegallerte der Bau nicht ne weiteres beobachtet wurden, was BÜTSCHLI damit erklärt, daß die Gerüstnde zu dünn und nachgiebig sind und daß der Unterschied zwischen dem :htbrechungsvermögen der Wände und jenem des Kammerinhaltes zu gering ist. ırch verschiedene Mittel — Einwirkung von schwacher Chromsäure, Alkohol, her oder Xylol, — werden jedoch die Wände starrer und dichter, die Unterıiede der Brechungsexponenten größer, so daß nunmehr die äußerst feinschaumige ·uktur zu erkennen ist. Es kann hieraus geschlossen werden, daß auch in n Gelen und quellbaren Substanzen, welche keine sichtbare Wabenstruktur igen, oder in welchen diese erst durch geeignete Mittel sichtbar wird, diese ruktur präformiert vorhanden ist.

W. B. HARDY[2] hat ferner in folgenden Gelen mittels des Mikroskops Strukren auffinden können: Eiweiß, koaguliert durch Erhitzen, durch Sublimat, aliumbichromat, Rhodankalium; Hydrogel der Kieselsäure; Gelatine, gefällt ırch Sublimat, Formaldehyd oder Ammoniumbichromat. Bei Eiweiß entstand stets n offenes Netzwerk (Figur 11 *a*), dessen Maschen je nach der verwendeten Koagutionsmethode verschieden groß waren (ca. 0,5—1,5 μ). Bei Gelatine bildet ch ein geschlossenes Netz (Figur 11 *b*) falls ihre :onzentration größer ist als ca. 7 %, und die Fixieıng durch Alkohol oder Sublimat erfolgt war. Bei eringeren Konzentrationen oder längerer Einwirung von überschüssigem Formaldehyd entsteht uch hier ein offenes Netzwerk (Figur 11 *c*) ähnlich ie bei Eiweiß. Der Durchmesser der einzelnen :ellen wurde je nach der Konzentration der Geatine bei Fixierung durch gesättigte Sublimatlösung nit 2—7 μ ermittelt.



Figur 11.
a offenes Netzwerk von koaguliertem Eiweiß; *b* geschlossenes Netzwerk von Gelatine (10 %ig) mit Sublimat; *c* offenes Netzwerk von Gelatine (40 %ig) mit Sublimat. (Nach HARDY).

In einer weiteren ausführlichen Abhandung zeigte O. BÜTSCHLI,[3] daß durch Ausfällung ıergestellte Kieselsäuregallerte unter dem Aikroskop in allen Fällen eine feinwabige Hohläumchenstruktur aufweist, die besonders deutlich n gewissen Stadien des Austrocknens hervortritt Figur 12, p. 92) und auch beim Ausglühen erhalten bleibt. Ferner wurden ganz hnliche Strukturen bei verschiedenen in der Natur vorkommenden amorphen Kieseläuremassen entdeckt. So z. B. zeigt der Tabaschir, ein natürlich vorkommendes Kieselsäuregel, das sich in den Internodialhöhlen älterer Halme von Bambusa rmedinacea findet, bei mikroskopischer Untersuchung ganz ähnliche Strukturen, rie die Kieselsäuregallerte, die durch Befeuchten des trockenen Materials mit Vasser oder Öl deutlich sichtbar werden. (Figur 13, p. 92.) Der Strukturcharakter st im Kieselsäuregel und im Tabaschir wabenartig, das Wabenwerk ist teils ganz ınregelmäßig gleichförmig ausgebildet, teils tritt eine ausgesprochene Neigung zu eihig-faseriger Anordnung hervor. Die Größenverhältnisse der Waben sind ziemich verschieden und wurden bei verschiedenen Präparaten zu 0,9—1,5 μ ermittelt.

Auch die natürlichen Kieselsäurevorkommen mineralischer Natur zeigten naloge Mikrostruktur, so z. B. der Hydrophan, der Halbopal und Edelopal.

Auf Grund der gemachten Beobachtungen verwirft BÜTSCHLI die Mizellarıeorie NÄGELIS (p. 89) in ihrer Anwendung zur Erklärung der Vorgänge im ieselsäuregel. F. COHN[4] hatte diese Theorie auf den Tabaschir, J. M. VAN EMMELEN (p. 89) in seinen früheren Arbeiten allgemein auf Hydrogele angewendet,

[1] „Über den Bau quellbarer Körper und die Bedingungen der Quellung." Göttingen. '96. — [2] Journ. of Physiol. **24.** 158—210. 1899. — [3] Verh. d. Naturh.-Med. Vereins zu eidelberg. N. F. **6.** 287—348. 1900. — [4] Beitr. z. Biol. d. Pflanzen. **4.** 365—407. 1887.

wobei beide Forscher von der Unmöglichkeit ausgingen, in diesen Gebilden sichtbare Hohlräume nachzuweisen und daher die molekular-hypothetische Theorie NÄGELIS, welche zunächst für organische, speziell organisierte Kolloide aufgestellt wurde, auch auf die anorganische Kieselsäuregallerte übertrugen. Die Grundidee dieser Theorie, daß das aufgenommene Wasser gewissermaßen molekular zwischen den



Figur 12.

Kieselgel von VAN BEMMELEN, mit Olivenöl schwach imbibiert, dünnes Bruchstück in Luft, Einstellung tief auf die untere Grenzfläche. Vergr. 1970. Wabenstruktur sehr schön hervortretend. (Nach O. BÜTSCHLI).

Molekülen oder Molekülgruppen eingelagert sei, wurde mit dem direkten Nachweis einer Mikrostruktur der Gallerten, deren Eigenart die Aufnahmefähigkeit für Wasser und andere Flüssigkeiten hinreichend erklärt, hinfällig. VAN BEMMELEN hat sich denn auch seinen späteren Arbeiten den Ansichten BÜTSCHLIS bezüglich des mikroskopischen Gefüges der Gele angeschlossen.



Figur 13.

Tabaschir, mit 2 Teilen Chloroform und 1 Teil Zedernöl imbibiert, dann eingetrocknet; kleiner, dünner Splitter, Vergr. 1970. Wabenstruktur sehr scharf und klar hervortretend. (Nach O. BÜTSCHLI).

W. PAULI[1] bezweifelt jedoch, wie bereits erwähnt wurde (vgl. p. 64), daß die Strukturen, welche nach dem Vorgange von BÜTSCHLI in Gelatinegallerte und quellbaren Substanzen durch Alkohol, Chromsäure usw. sichtbar gemacht werden,

[1] W. PAULI, Der kolloidale Zustand und die Vorgänge in der lebendigen Substanz. Braunschweig. 1902. p. 11; vergl. auch Naturw. Rundsch. 17. Nr. 25, 26 und 27. 1902.

ıformiert gewesen seien, denn eben die gebrauchten Zusätze bedingen Zustandsderungen, Gerinnungen der Kolloide, so daß die ohne Zusatz unsichtbaren, ch Zusatz sichtbar gewordenen Wabenstrukturen erst der sekundär veränderen, entmischten Gallerte eigentümlich seien, wie ja solche Strukturen bei Geınungsschäumen und typischen Kolloidfällungen beobachtet wurden. Auch der ıstand, daß durch Alkohol erzeugte Strukturen beim Einbringen derselben in asser wieder verschwinden, bei neuerlicher Alkoholeinwirkung wieder hervortreten, weise nicht die primäre Natur der Struktur, da die durch Alkohol in Gelatine zeugte Veränderung ein reversibler Vorgang ist; die ungemein träge verlaufende ıd daher in endlicher Zeit kaum vollständig umkehrbare Zustandsänderung bedingt , daß einmal hervorgebrachte Strukturen, welche nicht durch andere Vorgänge [mschmelzen) völlig zerstört werden, in derselben Art erhalten bleiben und wiederhren. Interessant ist ferner die Tatsache, daß Gelatine mit 0,3 $^0/_0$ iger Chromure die von BÜTSCHLI beschriebenen Strukturen gibt, sobald man jedoch der hromsäure Harnstoff von 1,0 molekularer Konzentration zugesetzt hat, bleibt nter sonst gleichen Versuchsbedingungen infolge der die Koagulierung hemmenden Virkung des Harnstoffes (vgl. p. 67) die Gallerte klar und bei noch so starker Verrößerung homogen. — PAULI zieht hieraus den Schluß, daß nur echte Geinnungen Mikrostrukturen zeigen; Gallerten und quellbare Gebilde seien icht zweiphasige, sondern wahrscheinlich einphasige Systeme. —

Es kann vorderhand noch nicht als entschieden gelten, welche Auffassung – Homogenität oder Unstetigkeit der Gallerten — den Tatsachen entpricht. Selbst dann jedoch, wenn Gallerten als homogene Systeme anzusehen ein sollten, behalten die Forschungen über Zellenstrukturen für zahlreiche nicht allertige koagulierte Niederschläge und Gele volle Geltung.

Das bisher erwähnte Tatsachenmaterial über die Mikrostruktur von amorhen Niederschlägen und Gelen erhielt durch eine große Reihe umfangreicher xperimentaluntersuchungen von G. QUINCKE eine wesentliche Erweiterung. Diese rbeiten nahmen von der Untersuchung der Ausflockungserscheinungen trüber [edien [1] ihren Ausgang. Es zeigte sich, daß bei der Ausflockung durch Elekolyte die Flocken an der Oberfläche eine ölartige, klebrige Flüssigkeit entalten, an deren Grenzfläche mit dem Wasser eine merkliche Oberflächenspannung errscht. Eine durch Elektrolyte gefällte Mastixtrübung oder eine solche von chellack erwies sich bei mikroskopischer Untersuchung aus zelligen Schaummassen ısammengesetzt. Bei Kaolin zeigten sich mikroskopische Fäden einer ölartigen, ebrigen Flüssigkeit (wahrscheinlich Kieselsäure), an deren Oberfläche sich eine ıdere Flüssigkeit (lufthaltiges Kieselsäurehydrat) ausgebreitet hatte. Ähnliche ellige Schaummassen wurden bei Seifentrübung, Tusche, Eiweiß u. a. beobachtet.

Ferner [2] wurden die flüssigen Niederschläge, welche sich aus Lösungen von uCl_2, $CoCl_2$, $NiCl_2$ und $FeCl_2$ mit Ferrocyankalium bilden, untersucht. Wie schon üher (p. 87) erwähnt wurde, entsteht hierbei zuerst ein flüssiges, ölartiges Produkt, as allmählich erstarrt. Während des flüssigen Zustandes bildet der Niederschlag lasen oder Schaumzellen aus Wänden, welche sich unter verschiedenen Winkeln 20°, 90° oder zwischen diesen) an früher vorhandene Schaumwände ansetzen. eringe Mengen fremder Substanz ändern die Anordnung des Netzwerkes sowie ıch die Viskosität und Erstarrungsgeschwindigkeit der ölartigen Flüssigkeit.

Ebenso bilden die Niederschläge von Calciumnitrat, Calciumchlorid und ılciumbicarbonat mit kohlensauren oder kaustischen Alkalien Schaumwände und :haumzellen, auch Sphärokristalle, die aus radial angeordneten Schläuchen mit uerwänden oder radial aneinander gereihten Blasen bestehen; derartige Sphäroistalle sind Myelingebilde. Der Forscher weist darauf hin, daß diese Mikro-

[1] Verh. d. Heidelb. naturw.-med. Ver. N. F. 7. 97—104. 1901; Ann. Phys. (4) 7 —96. 1902. — [2] Sitz. Ber. Akad. d. Wiss. Berlin. 858—875. 1901; Ann. Phys. (4) 7. 1—682, 701—744. 1902.

strukturen auch in der Natur auftreten dürften, wenn aus Eiweiß durch Abbau unter dem Einflusse der Luft Ammonkarbonat entsteht, das sodann mit verdünnten Lösungen von Kalksalzen zusammentritt. Derartige Gebilde dürften also beim Aufbau des Kalkgerüstes von Tieren und Pflanzen eine wichtige Rolle spielen.

Bei organischen Kolloiden [1] wie Leim, Eiweiß, Gerbsäure, Traganth, Agar usw. herrschen ähnliche Verhältnisse wie bei anorganischen. Bei ihrer Koagulation bildet sich eine wasserärmere, viskosere Lösung *A* und eine wasserreichere Lösung *B*, an deren gemeinsamer Oberfläche eine Grenzflächenspannung besteht, die sich mit dem Wassergehalt ändert. Unter dem Einflusse dieser Oberflächenspannung bildet die ölartige, wasserärmere Lösung *A* in der Lösung *B* Kugeln, hohle Blasen oder Schaumwände, die groß oder klein, sichtbar oder unsichtbar sein können. Die Wände sind besonders gut beim Eintrocknen zu erkennen, da sich hierbei Risse und Sprünge bilden. Auch bei diesen organischen Kolloiden, besonders bei Leim, Eiweiß, Tannin und Stärke bilden sich Sphärokristalle, welche den Myelinformen ähnlich sind und aus doppelbrechenden Schaumkammern bestehen.

Endlich wurden derartige Zellenbildungen bei Leimtannat,[2] in Gallerten und Lösungen von Eiweiß, Stärke und Leim [3] insbesondere bei Zusatz von Salzen gefunden. Kupferchromat, Eisenchromat, Silberchromat, AgCl, AgBr, AgJ bilden mit Leimlösung und Leimgallerte Schaumkammern, ebenso Stärke mit Kalksalzen, Leim und Eiweiß mit unlöslichen Eisensalzen und viele andere Kombinationen.

Bromsilberleim,[4] der aus Bromsilbergelatine durch Belichtung entsteht, zeigt kugelförmige Blasen oder kaum sichtbare Schaumwände; die „Körner" der gereiften Platte bestehen aus ölartigem Bromsilberleim. Hierzu sei bemerkt, daß die Kornvergröberung des Bromsilbers in der „gereiften" Platte von anderen Autoren (vgl. p. 56; ferner LÜPPO-CRAMER [5]) einer durch die Schutzwirkung der Gelatineschicht sehr verzögerten Ausflockung der Hydrosolteilchen zugeschrieben wird.

Es ergibt sich also hieraus, wie QUINCKE zusammenfassend gezeigt hat,[6] daß alle Kolloide Flocken mit Kugeln, Blasen oder Schaumkammern durch Zusammenfließen der suspendierten Teile bilden. Die Flocken adhärieren aneinander, ihre Bildung nimmt mit abnehmendem Wassergehalte zu. Drei solcher Schaumwände stoßen häufig unter 120° aneinander; die flüssigen Schaumwände bestehen aus einer ölartigen Flüssigkeit, lassen sich daher zu langen Fäden ausziehen, ohne zu reißen. Die Schaumzellen nehmen durch Diffusion Wasser auf, wobei sich ihr Volumen vergrößert, ohne daß die Wände brechen. Beim Austrocknen entstehen Risse, welche im Innern zuweilen unter 120° zusammentreffen.

3. Gallerten und Membranen.

a) Gallerten.

Als Gallerten bezeichnet man gewisse aus wasserhaltigen kolloidalen Gelen bestehende Gebilde, welche durch eine eigentümliche, zwischen dem festen und dem flüssigen Zustande liegende Beschaffenheit gekennzeichnet sind. Außer einer bedeutenden inneren Reibung sowie einer deutlichen Verschiebungselastizität (vgl. ROHLOFF und SHINJO, p. 65) ist ihnen, wie schon mehrfach erwähnt wurde, die Fähigkeit eigentümlich, gelöste Stoffe ebenso oder beinahe so diffundieren zu lassen, als ob diese sich in reinem Wasser bewegen würde. Für kolloidale Lösungen sind sie jedoch mehr oder weniger undurchlässig (vgl. p. 12). Im äußeren Aussehen bieten die Gallerten vielfach den Eindruck vollkommener Homogenität, sie sind völlig klar und glasartig wasserhell.

[1] Ann. Phys. (4) **10.** 478—521, 673—703. 1903. — [2] Ann. Phys. (4) **11.** 54—95. 1903. — [3] Ann. Phys. (4) **11.** 449—488. 1903. — [4] Ann. Phys. (4) **11.** 1100—1120. 1903. — [5] Z. f. Chem. u. Ind. d. Koll. **1.** 165—166. 1907. — [6] Ann. Phys. (4) **12.** 1165—1168. 1903.

In den meisten Fällen stammen die Gallerten von organischen Kolloiden; st insbesondere bekannt, daß die aus leimgebenden tierischen Geweben ımenden Substanzen Leim, Gelatine und Hausenblase sowie die aus pflanz-:n Rohstoffen gewonnene Agar-Agarmasse befähigt sind, mit Wasser aufzu-len, sich in der Wärme aufzulösen und beim Erkalten, falls der Gehalt an ınischem Kolloid eine gewisse Grenze übersteigt, zu einer mehr oder minder :n, elastischen Gallerte zu erstarren. Der reversible Vorgang des „Schmelzens" „Erstarrens" derartiger organischer Gallerten wurde bereits an früherer Stelle)4) näher erörtert.

Auch anorganische Kolloide vermögen gallertartige Gele zu bilden; ein be-ntes Beispiel hierfür ist die Kieselsäuregallerte, die sich aus Wasserglaslösungen :heidet. Daß ferner viele Metalloxydhydrate beim Ausfällen aus den ent-:chenden Salzlösungen mittels Alkalien als gallertartige Hydrogele zur Ab-:idung gelangen, ist allgemein bekannt.

Die besonderen Eigenschaften der Gallerten, vor allem ihre Fähigkeit, im uollenen Zustande die Diffusion von Lösungen zu gestatten und auch die .ktionsfähigkeit der ihnen beigemengten Stoffe nicht zu beeinflussen[1] sind für : vielseitige Verwendung maßgebend. Es sei hier nur auf die Herstellung photographischen Trockenplatten sowie auf die der sog. Trockenelemente ;ewiesen.

Nach den Vorstellungen, welche sich aus dem im vorigen Abschnitte über Mikrostruktur von Gelen ergeben haben, müssen Gallerten vorderhand als :iphasige Gebilde angesehen werden, deren zäherer Anteil aus einem mehr :r weniger festen Maschenwerk wabiger Zellen besteht, das von flüssiger Substanz chdrungen ist. Schon F. Guthrie[2] hat die Gallerten als Aggregate kleiner len bezeichnet, die aus einer festen elastischen Membran und einer das Innere füllenden Flüssigkeit bestehen. Ähnliche Ansichten äußern O. Lehmann,[3] Quincke, J. M. van Bemmelen und andere. Für die Heterogenität spricht :rseits der von W. B. Hardy[4] (vgl. p. 63) und O. Bütschli[5] näher unter-hte Umstand, daß durch mechanisches Auspressen aus Gallerten Flüssigkeit fernt werden kann, andererseits die Auffindung mikroskopischer Strukturen bei anischen und anorganischen Gallerten durch G. Quincke (vgl. p. 94).

Wie jedoch mehrfach erwähnt wurde, hält W. Pauli weder die Aus-ssungsversuche, noch die Mikrostrukturen für beweiskräftig und vertritt den ndpunkt, daß Gallerten sowie quellbare Gebilde einphasige Systeme seien, seiner Ansicht nach der Umstand beweist, daß im optischen Verhalten von ngallerten beim Passieren des Erstarrungs- und Schmelzpunktes mit Hilfe von aktometrischen oder Interferenzmethoden keinerlei optische Unstetigkeit ge-len werden konnte.[6]

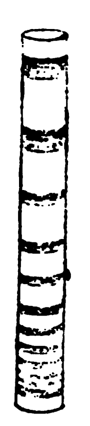
Die Annahme einer schwammigen Natur der Gallerten bietet übrigens eine nglose Erklärung für den bereits mehrfach besprochenen Umstand, daß in :n die Diffusion von Salzen beinahe ebenso rasch erfolgt, wie in Wasser.

b) Niederschläge in Gallerten.

Besondere Eigentümlichkeiten zeigen unlösliche Niederschläge anorganischer bindungen, welche man in Gallerten entstehen läßt. R. E. Liesegang[7] hat

[1] Vgl. hierüber Nernst, Theoretische Chemie. 5. Aufl. p. 420. — [2] Phil. Mag. (4) **49.** ;; (5) **1. 2.** 1876; vgl. auch Lehmann, Molekularphysik. I. 525, 555. — [3] „Flüssige talle." Leipzig. 1904. p. 213. — [4] Proc. Roy. Soc. London. **66.** 95—109. 1899. — Über den Bau quellbarer Körper." Göttingen. 1896. p. 22—27. — [6] „Beziehungen der oidchemie zur Physiologie." Leipzig. 1906. p. 15. — [7] R. E. Liesegang, „Über chemische ktionen in Gallerten." Düsseldorf. 1898.

zunächst Gelatinegallerte, welche eine bestimmte Menge eines Salzes (z.] nitrat) enthielt, in kleine Röhrchen gefüllt und diese erstarrte Gallerte in I von Salzen eingesetzt, die mit dem zuerst verwendeten Salz unlösliche schläge geben (z. B. Ammoniumbichromat). Es zeigte sich, daß beim diffundieren der zweiten Lösung der sich bildende Niederschlag nicht gle die Gallerte erfüllt, sondern sich in Schichten ablagert, welche in geset Weise in ganz bestimmten Abständen auftreten, die mit der Höhe des wachsen und von der Konzentration der Gelatine und der diffundierend lösung abhängen. (Vgl. die schematische Figur 14.) Die Z räume der Schichten sind klar und frei von Niederschlag u Wurde ferner auf eine Glasplatte, welche mit ammoniumbichroma Gelatine überzogen war, ein Tropfen Silbernitrat gesetzt, so en Schichten von Silberchromat als konzentrische Kreise. Ähnlich turen wurden bei der Entstehung von Bleichromat, Bleijodi hyposulfit usw. in Gelatinegallerte beobachtet.



Figur 14. Schematische Darstellung d. Schichtenbildung in Gallerten.

J. HAUSMANN[1] verfolgte diese Beobachtung weiter un bei einer ganzen Reihe anorganischer Verbindungen (Silberrl Silberorthophosphat, Quecksilberjodür, Bleisulfid, Nickelsulfid u anderen) in Gelatine Strukturen, er konnte weiter auch in Aga und Stärkekleister ähnliche, wenn auch nicht so regelmäßige Bi beobachten.

Zur Erklärung dieser Erscheinung stellte OSTWALD[2] folgend these auf: „Bei der Diffusion des Silbers zum Chromat bil zunächst eine in bezug auf Silberchromat übersättigte Lösun Konzentration in gleichen Entfernungen vom Tropfen (bei GANGs Plattenversuch) immer gleich bleibt. Es wird also a Zustand, in welchem die metastabile Übersättigung in die lab geht, gleichzeitig in einem Kreise erreicht, in einem solchen das Ausfallen des schwerlöslichen Salzes und das überschüss geht aus der Lösung heraus, während gleichzeitig das lösliche Bichron braucht ist. Erst ein Stück weiter findet das weiter diffundierende Silbe genug Chromat, um in den labilen Übersättigungszustand zu gelangen Vorgang wiederholt sich. Daß die Linien nach außen breiter werden, erk aus der Verdünnung der Silberlösung bei fortschreitender Diffusion."

H. W. MORSE und G. W. PIERCE,[3] welche die Übersättigungsersche in Gelatine theoretisch behandelten, stellten das Gesetz auf, daß zwischen fernung x der Röhrenstellen, an denen der Niederschlag zur Ausscheid langt, vom unteren Ende der Röhre an gerechnet und der Zeit, nach er sich zu bilden beginnt, also der Diffusionszeit t die Beziehung:

$$x = k\sqrt{t}$$

bestehen muß, wobei k konstant ist, sofern das sogenannte metastabile keitsprodukt, welches die metastabile Grenze definiert, konstant ist. V durch Kombination von verschiedenen Versuchen gezeigt wurde, trifft di setzmäßigkeit tatsächlich zu.

J. HAUSMANN[4] stellte zur Auffindung einer Beziehung der Geschw der Niederschlagsbildung zur Wanderungsgeschwindigkeit der reagierend eine Reihe von Versuchen mit verschiedenen Salzkonzentrationen an u daß die Steighöhe des Niederschlages und daher die Reaktionsgeschw nur von dem in die Gelatine diffundierenden Ion abhängt, welches in den schlag eintritt, hingegen unabhängig vom Kation bzw. Anion ist, mit

[1] Z. anorg. Ch. **40.** 110—145. 1904. — [2] Z. phys. Ch. **23.** 365. 1897. — [3] Ch. **45.** 589—607. 1903. — [4] l. c.

dasselbe verbunden ist. Da nur die Diffusionsgeschwindigkeiten der Ionen in Betracht kommen können, folgt hieraus, daß die Niederschlagshöhe nur von der Wanderungsgeschwindigkeit des in den Niederschlag eintretenden Ions abhängt. Diese Gesetzmäßigkeit ergab sich besonders bei Versuchen mit AgCl, AgBr und AgJ, die Steighöhen stimmten genau mit den Wanderungsgeschwindigkeiten des Chlor-, Brom- und Jodions überein. Es ergibt sich hieraus eine Beziehung zwischen der Niederschlagshöhe (einer Reaktionsgeschwindigkeit) und der Wanderungsgeschwindigkeit des den Niederschlag bildenden Ions.

Wie neuerdings H. Bechhold[1] gefunden hat, spielt jedoch auch das bei derartigen Reaktionen entstehende lösliche Salz eine wesentliche Rolle. Silberchromat ist in Ammoniumbichromat löslich, ein Zusatz anderer Ammoniumsalze befördert die Löslichkeit. Bringt man daher auf Ammoniumchromatgelatine einen Tropfen Silbernitrat, so fällt an der betreffenden Stelle unlösliches Silberchromat aus; das entstehende Ammoniumnitrat diffundiert nach außen und macht die nächste Zone leichter löslich für Silberchromat. Das Silbernitrat diffundiert nach, passiert diese Zone bis dahin, wo die Gelatine so arm an Ammoniumnitrat ist, daß wieder Silberchromat ausfällt. So verläuft der Vorgang weiter, bis kein Silbernitrat mehr nachdiffundiert; der Abstand der Ringe muß immer größer werden, da die Konzentration der Silberlösung nach außen ständig abnimmt. Außerdem soll auch die Schutzwirkung der Gelatine bei dem Vorgange eine wichtige Rolle spielen.

Weitere über diesen Gegenstand von H. Bechhold und J. Ziegler[2] angestellte Untersuchungen sind geeignet, aus dem Mechanismus der Bildung derartiger Niederschläge in Gallerte Schlüsse auf die Konstitution der Gallerten selbst zu ziehen, welche die bisher hierüber bestehenden Ansichten in gewisser Hinsicht bestätigen. Läßt man nämlich in einer Gelatinegallerte Lösungen solcher Salze gegeneinander diffundieren, welche sonst beim Zusammentreffen Niederschläge bilden (z. B. $AgNO_3$ und NaCl, $Pb(NO_3)_2$ und NaCl, $MgSO_4$ und $BaCl_2$ und andere), so zeigt sich zunächst folgendes. Es entsteht innerhalb der Gallerte eine dünne Niederschlagsmembran, die sich hinsichtlich ihrer Durchlässigkeit für die beiden Salzlösungen, aus denen sie entstanden war, verschieden verhält. Sie läßt die Salzlösung mit höherem osmotischen Druck weiter diffundieren und wächst hierbei nach der Richtung der Lösung mit geringerem osmotischen Druck. Besitzen jedoch die beiderseits diffundierenden Salzlösungen gleichen osmotischen Druck, so hindert die entstandene Membran, selbst wenn sie noch so dünn ist, die Diffusion der Lösungen nach jeder Richtung, ist also für dieselben undurchlässig. Wird nun diese Gallerte, welche die Niederschlagsmembran enthält, umgeschmolzen, so ist sie hierauf wieder für beide Salzlösungen, auch für jene mit niedrigerem osmotischen Druck durchlässig.

Da nun die Gelatine selbst durch die entstehende Niederschlagsmembran nicht verdrängt wurde, sondern teilweise zwischen den Teilchen des Niederschlages vorhanden bleibt, so müssen diese Anteile der Gallerte für Elektrolyte unpassierbar sein. Dies führt zu der Vorstellung, daß die Gallerte aus zwei verschiedenen Anteilen besteht: aus wasserärmeren, für Lösungen undurchlässigem Kolloid, in welchem Wege von wasserreicherer Gelatinelösung vorhanden sind, welche die Diffusion von Salzlösungen gestatten. Diese Wege sind es, welche durch entstehende Niederschläge verlegt werden, so daß hierauf die weitere Diffusion der Lösungen gehindert ist.

Die Vorstellung, welche dieser Annahme zugrunde liegt, daß die Gallerten nicht kontinuierlich zusammenhängende Gebilde sind, sondern aus zwei physikalisch verschiedenen Anteilen bestehen, stimmt, wie leicht ersichtlich, völlig mit den bereits bekannten Annahmen (vgl. p. 90) über die Konstitution der Gallerten überein.

---

[1] Z. phys. Ch. **52.** 185—199. 1905. — [2] Ann. Phys. (4) **20.** 900—918. 1906.

Nicht uninteressant sind schließlich einige Beobachtungen, welche neuerdings R. E. LIESEGANG[1] über die Schichtenbildung in Gallerten gemacht hat. Nicht nur amorphe Niederschläge ordnen sich in derartigen Strukturen an, auch Kristalle von Kaliumbichromat, welche in Gallerten durch langsames Trocknen erhalten wurden, reihen sich in parallelen Linien. — Silberchromatschichten, die auf oben besprochene Weise in Gallerten entstehen, zeigen insofern gewisse Merkwürdigkeiten, als bereits vorhandene ältere Schichten nicht immer als Keime für neu sich abscheidendes Silberchromat wirken, sondern daß sich Schichten des letzteren unabhängig von den bereits bestehenden bilden. Diese Tatsache steht in gewisser Hinsicht mit den oben gegebenen Erklärungen der Strukturbildung (p. 96) im Widerspruch.

c) Membranen.

Nach den ausführlichen Darlegungen von H. ZANGGER[2] sind Membranen schichtenförmig ausgedehnte, feste Kolloide, für deren Beeinflußbarkeit durch Elektrolyte, Kristalloide, Kolloide, Temperatur und andere Einwirkungen die Gesetze des Kolloidalzustandes maßgebend sind.

Sie können aus kolloidalen Lösungen ohne Änderung der äußeren Bedingungen (wie Elektrolytenzusatz, Temperatur usw.) lediglich durch Oberflächenkräfte und durch Zeitwirkung entstehen. Hierauf deuten zum Beispiel die bereits erwähnten Fällungsvorgänge durch Schütteln kolloidaler Lösungen (vgl. p. 75). Sie schieben sich zunächst gewissermassen als Trennungsschichten an Oberflächen ein, werden im Laufe der Zeit in der Mutterflüssigkeit unlöslich und nähern sich in bezug auf Zähigkeit, Elastizität und Sprödigkeit dem festen Zustand. Durch Flüssigkeiten, diffundierende Stoffe, äußere Einflüsse und dergl. ändern sich die Membranen im allgemeinen gemäß ihrer kolloidalen Natur.

Die besondere Wichtigkeit der Membranen liegt in ihrem Verhalten als trennende Schicht zwischen verschiedenen Flüssigkeitssystemen, da sie infolge ihrer bestimmten Stoffeigentümlichkeiten (die an ihre kolloidale Natur gebunden sind), die Beziehungen zwischen den Medien, welche sich durch sie hindurch berühren, in gesetzmässiger Weise beeinflussen.

Daß die Erkenntnis des Verhaltens, Aufbaues und der Eigenschaften von Membranen, welche gegenwärtig noch wenig gefördert ist, für das Gesamtgebiet des biologischen Wissens von der höchsten Bedeutung ist, kann leicht eingesehen werden. Denn da Membranen die Zellen und Organe des tierischen und pflanzlichen Körpers voneinander abgrenzen, beherrschen sie die Diffusion jener Substanzen, welche in die Zellen gelangen und damit den gesamten Stoffaustausch des Organismus. Die normale typische Permeabilität der Membranen ist demnach Voraussetzung der normalen Lebensfunktionen, dauernd veränderte Permeabilität der Membranen bedingt hingegen pathologischen Stoffwechsel.

Die Existenzbedingungen, Veränderungen und physikalischen Eigenschaften der festen, organischen Membranen sind zur Zeit noch so wenig sichergestellt, daß diese kurzen Andeutungen genügen müssen, um zu zeigen, welche Wichtigkeit das Eindringen in dieses Sondergebiet für die biologischen Wissenschaften beansprucht.

4. Die Quellungserscheinungen.

Die Kolloide und zwar insbesondere die Hydrogele und die organisierten Bestandteile des Tier- und Pflanzenkörpers zeigen gegenüber Flüssigkeiten, unter denen praktisch am meisten das Wasser in Betracht kommt, ein besonderes Ab-

[1] Z. anorg. Ch. **48.** 365—366; Z. phys. Ch. **59.** 444—447. 1907. — [2] Vierteljahrsschr. d. Naturf. Ges. Zürich. **51.** 432—440. 1906; diesen Ausführungen wurde hier gefolgt.

sorptionsvermögen, welches man unter dem gemeinsamen Begriff der Quellung zusammenfaßt. Obgleich dieses Verhalten zu den später zu erörternden Absorptionserscheinungen zu rechnen ist, rechtfertigt sich seiner hervorragenden praktischen Wichtigkeit wegen eine gesonderte Behandlung. Das nähere Studium dieser Erscheinungen scheint von hervorragender Wichtigkeit zu sein, sowohl für die Erkenntnis physiologischer Vorgänge, als auch für die Industrien, welche mit quellbaren Körpern zu tun haben, z. B. die Textilindustrie, die Gerberei, Leimfabrikation, Photographie und Reproduktionsverfahren, Stärke- und Dextrinfabrikation, Sprengstoffindustrie, Kunstseidefabrikation, Brotbereitung usw.

Pouillet[1] zeigte im Jahre 1822, daß die Benetzung poröser Körper mit namhafter Wärmeentwickelung verbunden ist, woraus auf eine Kompression zu schließen ist. Wilhelmy[2] glaubte bei einer Untersuchung über die Kapillarkonstanten einer großen Anzahl von Flüssigkeiten gefunden zu haben, daß auf Glasoberflächen erhebliche Mengen von Flüssigkeiten kondensiert würden. Röntgen[3] fand diese Annahme bei Wiederholung der Versuche mit Gipsplatten und Alkohol nicht bestätigt. Eine völlige Aufklärung dieser Differenz steht noch aus. Volkmann[4] kommt ebenfalls zu der Annahme einer an der Wand fest adhärierenden Flüssigkeitsschicht. Über den Begriff und die Gesetze der Quellung gibt Hofmeister[5] folgende Darlegungen, welche ihrer grundlegenden Bedeutung wegen in extenso angeführt werden mögen.

Unter Quellung oder Imbibition versteht man gewöhnlich die Aufnahme von Flüssigkeit seitens eines festen Körpers, ohne daß eine „chemische" Veränderung, darunter verstanden eine solche nach bestimmten, konstanten Gewichtsverhältnissen, trotz verschiedener äußerer Bedingungen,[6] eintritt. Sie geht stets mit einer Gewichtsvermehrung, in den meisten Fällen, wenn nicht immer, auch mit einer Volumvergrößerung des festen Körpers einher. Für gewöhnlich faßt man unter der Quellung oder Imbibition drei verschiedene Vorgänge zusammen, welche, wenn sie gleich sehr oft nebeneinander zur Geltung kommen, doch streng auseinander zu halten sind. Es sind die folgenden:

1. Eine poröse Masse nimmt in vorgebildete, nach außen offene (daher meist mit Luft gefüllte) Hohlräume ohne Formveränderung Flüssigkeit auf: kapillare Imbibition (Fick); so z. B. Bimsstein.

2. Eine poröse Masse nimmt in vorgebildete, abgeschlossene, mit löslichen Stoffen der Flüssigkeit gefüllte Hohlräume durch Endosmose Flüssigkeit auf: Imbibition durch Endosmose. Diese Form von Imbibition läßt sich bei allen pflanzlichen und tierischen Geweben nachweisen, welche sich aus mit durchlässigen Membranen abgeschlossenen Elementen (Pflanzenzellen, Muskelschläuchen usw.) zusammensetzen. Die Volumvergrößerung des einzelnen sich imbibierenden Elementes, z. B. einer Zelle ist dabei jener zu vergleichen, welche eine mit Salzlösung gefüllte verschlossene Tierblase beim Einbringen in reines Wasser erfährt.

3. Eine homogene porenfreie Masse nimmt unter Volumvergrößerung Flüssigkeit auf: molekulare Imbibition (Fick). Hierher gehören die meisten schlechtweg als Quellung bezeichneten Vorgänge, soweit sie nicht pflanzliche oder tierische Gewebe, sondern chemische Stoffe betreffen, als Quellung des Leimes, pflanzlicher und tierischer Schleimarten usw.

---

[1] Ann. de chim. et de phys. **20.** 141. 1822. Weitere Literatur bei Emslander und Freundlich, Ztschr. f. physik. Chem. **49.** 3, 324. — [2] Ann. d. Phys. (2) **119.** 121, 122. 1862. — [3] Ann. d. Phys. (3) **3.** 321. 1878. — [4] Ann. d. Phys. (3) **11.** 177. 1880. — [5] Arch. f. experiment. Pathol. u. Pharmakol. **27.** 395—413. 1890. — [6] Über exakte Definition der chemischen Verbindung vgl. Ostwald, Grundriß der allgem. Chemie. 3. Aufl. p. 374.

(Ob sich diese drei Gruppen von Erscheinungen wirklich so stren; einander halten lassen wie HOFMEISTER will, erscheint noch zweifelhaft. der scheinbar einfachste Fall unter 1 ist, wie das Auftreten der POUILLET Wärme und neuere Studien von SPRING beweisen, eine komplizierte Ersche Die Fälle unter 2 und 3 gehen unter Annahme der BÜTSCHLIschen Wabent ineinander über.)

Beim Einbringen pflanzlicher oder tierischer Gewebe können alle Formen der Imbibition nebeneinander auftreten. Ein Muskel, der in destil Wasser gebracht wird, nimmt einmal durch kapillare Imbibition Wasser i Räume zwischen den Muskelfasern auf; auch die einzelnen histologischen Eler als Sarkolemen, Kapillarwände, dürften eine Quellung durch molekulare W aufnahme erfahren. Der Hauptanteil aber an der gesamten Volumzunahm gequollenen Muskels fällt auf die durch Endosmose eingetretene Vermehrun Inhalts der Muskelschläuche.

Von diesen drei Formen der Imbibition ist die kapillare auf die G der Oberflächenspannung, die endosmotische auf die Gesetze der Os zurückzuführen. Die molekulare Quellung ist ein Vorgang eigener Art in die große und wichtige Klasse der Adsorptionserscheinungen geh

Für die echte Quellung, die molekulare Imbibition FICKs, insbeso für das Verhalten quellbarer Stoffe gegen Wasser gelten nachstehende welche mutatis mutandis auch für andere Lösungsmittel Gültigkeit haben dí

1. Ein quellungsfähiger Körper nimmt, in Wasser gebracht, eine en Menge desselben bis zu einer nicht zu übersteigenden Grenze, Quellungsmaximum, auf (C. LUDWIG).
2. Das Quellungsmaximum ist abhängig von der chemischen Natu Körpers sowohl, als auch der Flüssigkeit, von der Kohäsion und l zität des quellbaren Körpers, von der Temperatur und von der ir Reibung der Flüssigkeit (C. LUDWIG).
3. Das Brechungsvermögen eines in Quellung befindlichen Körpers : von außen nach innen nach einem parabolischen Gesetz zu. (L THIESSEN, A. SCHWARZ.) (Wir werden weiterhin sehen, daß hie parabolisches Gesetz vorliegt, sondern, daß diese Darstellung dei suchsergebnisse eine rein empirische ist.)
4. Das Volumen des gequollenen Körpers ist kleiner als die Summe ursprünglichen Volumens und das der aufgenommenen Flüssigkeit Quellung ist daher im ganzen mit einer Volumverminderung knüpft (G. QUINCKE).
5. Die Quellung ist regelmäßig von Wärmeentwickelung be (DUVERNOY, E. WIEDEMANN und LÜDEKING).

Soweit HOFMEISTER. Hinzuzufügen ist noch folgendes:

6. Aus den beiden vorhergehenden Sätzen folgt, daß das Quellungs gewicht durch Wärme mehr oder weniger gehindert, durch Kält durch Druck befördert wird (KÖRNER).[1]
7. Die Quellung und ihr Gegenteil, die Schrumpfung, hängen : scheinlich mit der Oberflächenspannung zwischen dem quellende: schrumpfenden Körper und der umgebenden Flüssigkeit oder I zusammen. Bei verminderter Oberflächenspannung wird sich d rührungsfläche zwischen beiden vergrößern, d. h. es wird Quellun treten, nach 4. unter gleichzeitiger Volumenverminderung des ;

[1] Jahresber. der deutschen Gerberschule. 1899—1900. Freiberg. p. 5 ff.

Systems und umgekehrt. Für die dabei auftretenden Adsorptionserscheinungen gilt nach J. J. THOMSON[1] folgende Beziehung:

8. Verringert ein gelöster Stoff die Oberflächenspannung an der Grenzfläche, so vermehrt sich seine Konzentration daselbst, er wird adsorbiert; vermehrt ein gelöster Stoff die Oberflächenspannung von der Grenzfläche, so wird seine Konzentration daselbst geringer.

Das die Imbitition durch Endosmose (s. p. 99) betreffende Gesetz wurde von G. QUINCKE[2] für Eiweiß, Knorpel und tierische Membranen sowohl durch direkte Beobachtungen im Dilatometer als auch durch Bestimmungen des spez. Gew. vor und nach der Quellung festgestellt. So wurde die Dichte des Rippenknorpels vom Kalbe zu 1,0892 bestimmt, während die berechnete 1,0826 betrug. Der Grad der Volumabnahme steht bei verschiedenen Substanzen nicht in einfachem Verhältnis zu der Menge der aufgesaugten Flüssigkeit. CH. LÜDEKING[3] untersuchte ebenfalls nach der Methode der Dichtebestimmung die Volumenkontraktion von Gelatinegallerte. Er fand für

	D gefunden	D' berechnet	$D - D'$	$\frac{D}{D'}$
50 % Gelatine	1,242	1,206	0,036	1,02985
25 % „	1,135	1,103	0,032	1,02901
10 % „	1,069	1,0412	0,0278	1,02669.

Man ersieht, daß mit abnehmender Gelatinekonzentration, d. h. mit zunehmender Quellung die Volumkontraktion geringer wird. Unter der Annahme, daß bei diesem Prozeß nur das Wasser kondensiert wird, berechnet LÜDEKING für die 50 %ige Gelatine den Raum von 1 g Wasser zu 0,90201 ccm, für die 25 %ige zu 0,93748 ccm und für 10 %ige zu 0,96069. Das spez. Gew. gequollener Gelatine wird also mit zunehmender Trocknung sinken. So ergab eine 50 %ige Gallerte nach der Zeit:

	$t = 0$	24 St.	32 St.	36 St.
Die Werte	1,766	1,740	1,734	1,724.

Zur Demonstration der Volumverminderung bei der Quellung gibt W. PAULI[4] ein einfaches Experiment an. Man bringt in den Hals eines mit einem bis auf den Boden reichenden Steigrohr versehenen Glaskolbens, der zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist, eine Tüte mit Traganthgummi, erzeugt hierauf durch Einblasen von Luft einen Überdruck und läßt durch Klopfen auf den Flaschenhals das Traganthpulver in das Wasser fallen. Während im Kolben eine steife Gallerte entsteht, sinkt die Wassersäule des Steigrohres rapid. Bequemer noch würde ein verkürztes VICTOR MEYERsches Gefäß zur Dampfdichtebestimmung mit angesetztem Wassermanometer oder ein SCHEIBLERscher Kohlensäurebestimmungsapparat[5] sein.

Es sei an dieser Stelle auf die analoge Erscheinung bei der Auflösung von Elektrolyten in Wasser hingewiesen, die sogenannte Elektrostriktion des Wassers, wobei bekanntlich im Gegensatz zu Nichtelektrolyten Volumverminderung eintritt.[6] Sie wird teilweise auf die elektrostatische Wirkung der Ionenladungen, teilweise auf eine Wasseranlagerung an die Ionen zurückgeführt. Auch die Frage der Konstitution bzw. Polymerisierung des Wassers wird damit in Zusammenhang gebracht.

---

[1] Applications of dynamics to physics and chemistry. p. 191. EMSLANDER u. FREUNDLICH, Ztschr. f. physik. Chem. **49.** 317. — [2] PFLÜGERs Archiv. **3.** 332. — [3] Ann. Phys. (3) **35.** 552—557. 1888. — [4] Ergebnisse der Physiologie. 3. Jahrg. 1. Abt. 161. — [5] FRESENIUS, Anleitung zur quantitat. Analyse. 6. Aufl. 1. Bd. p. 452. — [6] ROLOFF, Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Berlin. 1902. p. 60.

E. WIEDEMANN und C. LÜDEKING[1] untersuchten auch die Geschwindigkei der Quellung bei verschiedenen Temperaturen und fanden für die von einen Gramm Gelatine in gleichen Zeiten aufgenommene Wassermenge bei verschie denen Temperaturen folgende Werte:

Temperatur	1°	3—4°	9°	20°	30°
Wasser . .	2,43	2,2	3,48	6,28	9,48

Hierzu ist jedoch zu bemerken, daß sich dieses Resultat nur auf die Auf nahmegeschwindigkeit, nicht auf die im ganzen aufnehmbare Menge beziehen kann, welche nach dem oben angeführten Gesetze bei höherer Temperatur ge ringer sein muß. Die Erhöhung der Geschwindigkeit ist augenscheinlich au die verminderte innere Reibung des Wassers zurückzuführen.

F. HOFMEISTER[2] stellte zuerst quantitative Untersuchungen über den Verlauf der Quellung in gegossenen Platten von Leim und Agar an. Um Störungen durch ungleiche Elastizitätsverhältnisse auszuschließen, machte er die Platten möglichs dünn (weniger als 0,5 mm) und bestimmte das Quellungsmaximum nach 200(bis 3000 Minuten. Für den zeitlichen Verlauf der Quellung gibt er folgend(Gleichung:

$$W = P\left(1 - \frac{1}{1 + \frac{c}{d}t}\right) ,$$

worin bedeuten: W die von einem Gewichtsteil trockner Substanz aufgenommen Menge Wasser, t die Zeit in Minuten, P die maximale von der Gewichtseinhei aufnehmbare Wassermenge, c eine Konstante, d den Dickendurchmesser de Platte in maximal gequollenem Zustand in mm. Die Gleichung stellt, wie sic durch Vergleichung mit allgemeiner Kegelschnittsgleichung und Koordinatentrans formation ergibt, eine Hyperbel dar. Die Geschwindigkeit des Vorganges ergit sich durch differenzieren der Wassermenge nach der Zeit:

$$v = \frac{dW}{dt} = \frac{(P - W)\frac{c}{d}}{1 + \frac{c}{d}t} .$$

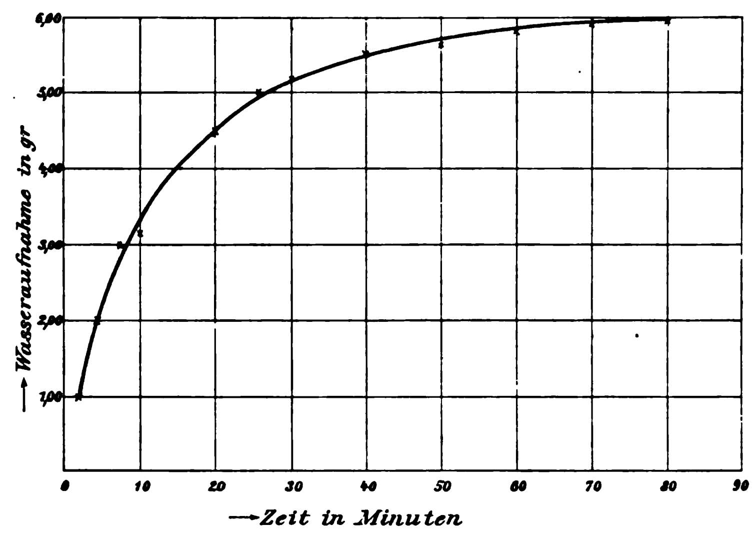
Folgendes (Figur 15) ist eins der erhaltenen Kurvenbilder bei einem Ve such mit einer Agarplatte; Trockengewicht 0,0322, $d = 0,764$, $P = 6,197$ $\frac{c}{d} = 0,14$.

Der Autor weist noch auf die Bedeutung der erhaltenen Resultate fi physiologische Vorgänge hin, so z. B. für die zerstörende Wirkung reine Wassers auf mikroskopische Organismen und Zellen, z. B. rote Blutkörperche ferner für osmotische Vorgänge, wobei die Membran für die durchtretenc Flüssigkeit quellbar sein muß. Ganz besonders wesentlich ist dabei die Dicl der Wände für die Zeit, in welcher das Maximum der Quellung erreic wird, was z. B. bei den roten Blutkörperchen ($d = 0,002$ mm) schon na ca. 1 Minute eintritt.

In einer zweiten Arbeit[3] untersucht derselbe Forscher die Beteiligu gelöster Stoffe an Quellungsvorgängen, die schon teilweise in das Gebiet d später abgehandelten Adsorptionsvorgänge fällt. Angewandt wurden etw

[1] Ann. Phys. (3) **25.** 145—153. 1885. — [2] Archiv für experiment. Pathol. u. Pharmal **27.** 395—413. 1890. — [3] Archiv für experiment. Patholog. u. Pharmakol. **28.** 210—238. 18

dickere Leimscheiben, bei denen die Bestimmung des Quellmaximums schon nicht mehr möglich war. Diese wurden in Lösungen verschiedener Salze und neutraler organischer Körper von $4—^1/_2$ normaler Molenkonzentration quellen gelassen. Die erhaltenen Quellungskurven waren von ähnlichem Typus wie vorher bei reinem Wasser. Es ergab sich ein bedeutender Einfluß der Natur des Salzes. Die Quellungsresultate gingen bei verschiedenen Salzen bei gleicher



Figur 15.

Molenkonzentration bis um das fünffache auseinander. HOFMEISTER führt dies auf das verschiedene „Wasseranziehungsvermögen" der Salze zurück. Ordnet man die verschiedenen Substanzen nach ihrer Fähigkeit die Quellung zu begünstigen, so erhält man folgende Reihe:

Natriumsulfat, Natriumtartrat, Natriumcitrat,
Natriumacetat, (Alkohol, Trauben- und Rohrzucker),
(Wasser),
Chloride des Kalium, Natrium, Ammonium,
Natriumchlorat, Natriumnitrat, Bromnatrium.

Einige weitere Versuchsreihen betrafen die Feststellung des bei der Quellung aufgenommenen Wassers und gelöster Substanz. Bei Einwirkung von Kochsalzlösungen auf Leimplatten ergaben sich folgende Resultate:

1. Die gefundene Gewichtsaufnahme setzt sich zusammen aus der Wasseraufnahme und Salzaufnahme. Beide sind von der Konzentration der Salzlösung abhängig, jedoch in verschiedener Weise.
2. Die Wasseraufnahme erhöht sich mit steigender Konzentration der dargebotenen Salzlösung bis zu einem bestimmten Punkt und sinkt bei weiterer Konzentrationssteigerung wiederum ab. Das Maximum wird erst bei relativ hohem Salzgehalt (13—14 %) erreicht.
3. Auch die Salzaufnahme erhöht sich mit steigender Konzentration, bleibt ihr aber stets annähernd proportional.
4. Die Anwesenheit von Salz begünstigt die Aufnahme des Wassers in dem Maße, daß sie innerhalb weiter Grenzen (in den ausgeführten Versuchen von 0,2—17,68 %) größer ist, als die Quellung im reinen

Wasser. Ob bei noch höheren Konzentrationen die Wasseraufnahm schließlich doch wieder unter diese Größe sinkt, war wegen der Zer fließlichkeit der Leimgallerte in so konzentrierten Salzlösungen nich sicherzustellen.

5. Der Salzgehalt der die Leimscheiben durchtränkenden Lösung ist be genügender Quellungsdauer nur weniger niedriger oder ebenso hoch als jener der Außenflüssigkeit.
6. Von vornherein gequollener wasserhaltiger Leim nimmt aus der Salzlösung im Verhältnis mehr Salz als Wasser auf. Die Konzentration der eintretenden Lösung ist in diesem Fall stets höher als jene der dargebotenen Flüssigkeit.

Alle diese Beobachtungen zeigen, daß die dargebotene Lösung nicht als solche in unveränderter Konzentration in die quellende Gallerte eintritt, sondern, daß letzterer die Fähigkeit einer Auswahl (ein Elektionsvermögen) zukommt. In fünfprozentiger Kochsalzlösung ist die Gewichtszunahme eine raschere und das Maximum liegt höher als bei reinem Wasser. Versuche mit neutralem weinsaurem Natron ergaben, daß auch hier das Maximum an einen bestimmten Salzgehalt gebunden ist und die aufgenommene Salzmenge der Konzentration der Salzlösung annähernd proportional war. Die Menge des aufgenommenen Wassers war innerhalb gewisser Konzentrationsgrenzen größer als bei reinem Wasser. Das Quellungsmaximum trat aber schon bei 4 % Salzgehalt ein und sank bei höheren Konzentrationen unter das mit reinem Wasser erreichbare. Ähnliche Ergebnisse wurden auch mit essigsaurem Natrium erhalten. Beim Einbringen bereits wasserhaltiger Scheiben in Salzlösungen wird zunächst immer mehr Salz als Wasser aufgenommen, d. h. es gleicht sich zuerst die osmotische Druckdifferenz aus. Versuche mit Rohrzuckerlösungen von 0—10 % ergaben keinen hinreichend deutlichen Unterschied gegen reines Wasser; solche mit Alkohol von 0—10 % ergaben bei Lösungen bis zu 2 % eine vermehrte Wasseraufnahme als mit reinem Wasser, darüber hinaus eine geringere; das Maximum wurde erhalten bei ca. 0,5 %. Es wäre sehr wünschenswert, daß solche Versuche noch einmal vom Standpunkt der elektrolytischen Dissoziationstheorie wiederholt würden, um den Einfluß der elektrolytischen Dissoziation, der Anionen Kationen und nicht dissoziierten Bestandteile im einzelnen kennen zu lernen Auch die Dissoziation und die Assoziation des Wassers und deren Beeinflussun durch Zusätze spielt dabei sehr wahrscheinlich eine gewisse Rolle. Ferner dürft der von HOFMEISTER hervorgehobene Unterschied zwischen der Wirkung ein und zweibasischer Salze im Grunde in den Dissoziationsverhältnissen begründe sein. Es sei auch noch darauf hingewiesen, daß bei der Deutung derartige Versuche die Permeabilität der benutzten quellungsfähigen Körper für die ein zelnen Salze in Betracht zu ziehen ist. Die im Anschluß an diese Arbeite ausgeführten Versuche über Einwirkung von Methylviolettlösungen auf Leim scheiben, welche augenscheinlich unter das Kapitel der gegenseitigen Fällun von Kolloiden gehören, sind an anderer Stelle (vgl. p. 76) erörtert.

Quellungsversuche mit Schweinsblase in verschiedenen Salzen ergaben, da diese teils begünstigend, teils hemmend auf die Quellung dieses Materials wirke Den geringsten Wert mit 0,59 ergab Ammonsulfat, den höchsten Magnesium chlorid mit 2,73 (in 20 %igen Lösungen). Reines Wasser ergab 1,56. D Autor macht darauf aufmerksam, daß bei solchen Gewebsteilen wegen der Ve schiedenheit ihrer histologischen Elemente die Verhältnisse erheblich komplizierte liegen, zumal, da noch die kapillare Imbibition hinzukommt. Alle diese Er scheinungen, ebenso wie Gasabsorption, Lösung, Diffusion, Adsorption faßt e mit OSTWALD zusammen unter dem Namen „mechanische Affinität“, welche andeuten soll, daß hier ein Übergang zwischen mechanischen und chemische

Vorgängen vorliegt. Zum Schluß macht er noch auf die physiologische Bedeutung dieser Erscheinungen aufmerksam. Die älteren Untersuchungen von LEUBUSCHER,[1] GUMILEWSKI[2] und RÖHMANN[3] über die Resorption von Salzen im Darm des Hundes haben zu genau denselben Resultaten geführt wie sie HOFMEISTER mit Leimplatten erhielt. Auch die Funktionen der Niere dürfte nach ähnlichen Gesetzen vor sich gehen.

Von anderen Betrachtungen ging W. PAULI[4] aus, um in den gesetzmäßigen Ablauf der Quellung und Entquellung Einblick zu gewinnen. Die Hornschicht der menschlichen Epidermis unterliegt unter dem Einfluß eines konstanten galvanischen Stromes infolge kataphoretischen Eintritts der Elektroden- bzw. Gewebsflüssigkeit einer Quellung, welche bis zu einer bestimmten Stromstärke wächst, bei weiterer Steigerung derselben ihr erlangtes Quellungsmaximum nicht mehr überschreitet. Diesen Änderungen im Quellungszustand entsprechen proportionale Schwankungen der elektrischen Leitfähigkeit, die somit ein bequemes Maß für die jeweilige Hautimbibition bildet. Hat man durch Einwirkung eines genügend starken Stromes das Maximum der elektrischen Leitfähigkeit und Imbibition erreicht, so kann man die nach Wegfall des elektrischen Stromes folgende Entquellung durch regelmäßige Leitfähigkeitsbestimmungen quantitativ verfolgen. Durch zweckmäßige Versuchsanordnungen wurde der Einfluß der Hautstruktur, der Leitfähigkeit der Imbibitionsflüssigkeit, der Polarisation teils festgestellt, teils ausgeschaltet. In der Tat zeigte unter diesen Umständen die Entquellung symmetrischer Hautstellen bei Anwendung äquivalenter Lösungen eine volle Übereinstimmung des Verlaufes und zwar erwies sich dieser als einer Exponentialkurve (umgekehrt logarithmischen) folgend. Die Entquellung folgt also einem Gesetz von außerordentlich zahlreicher Anwendung, wonach der Ausgleich von Gegensätzen, Unterschieden und Spannungen um so langsamer erfolgt, je mehr der Vorgang sich seinem Ende nähert, wie es zuerst von NEWTON[5] für die Abkühlung formuliert wurde. Es wurde dies an der lebenden und toten Haut bestätigt gefunden.

In einer weiteren Arbeit[6] macht derselbe Autor darauf aufmerksam, daß nach den theoretischen Erörterungen von HOFMEISTER, der, wie oben bemerkt, die Quellungskurven als Hyperbeln ansieht, die Quellungsgeschwindigkeit dem Quadrate des Quellungsdefizites proportional sein müßte, was nicht wahrscheinlich ist. Er stellt daher für die Geschwindigkeit der Quellung die Gleichung auf:

$$\frac{dQ}{dt} = R(M - Q) \quad , \tag{I}$$

worin bedeuten: M das Quellungsmaximum, Q den Quellungsgrad zur Zeit, t und R eine Konstante. Diese Gleichung ist formal identisch mit der bekannten WILHELMYschen Gleichung für die Geschwindigkeit der Zuckerinversion. Die von HOFMEISTER gegebene Darstellung seiner Versuchsergebnisse in Form einer Hyperbel war demnach nur eine empirische, keine gesetzmäßig begründete.

Aus der Gleichung (I) folgt

$$t = \frac{1}{k}\int \frac{dQ}{M - Q} \tag{II}$$

und daraus durch Einsetzung eines zur Zeit t_1 ermittelten Wertes Q_1

---

[1] Studien über Resorption seitens des Darmkanals. Jena. 1885. — [2] PFLÜGERS Archiv. 39. 556. 1886. — [3] PFLÜGERS Archiv. 41. 411. 1887. — [4] Archiv für experiment. Path. u. Pharmakol. 36. 100. 1895. — [5] Vgl. NERNST u. SCHOENFLIES, Einleit. in d. mathem. Behandl. d. Naturwissensch. 2. Aufl. p. 134. — [6] PFLÜGERS Archiv. 67. 219. 1897.

$$R = \frac{1}{t_1 - t} \ln \frac{M - Q}{M - Q_1} \quad . \tag{III}$$

Das Gesetz gilt streng genommen nur für Platten von einer gegen die Breite verschwindenden Dicke. Ist dies nicht der Fall, so muß die FOURIERsche Theorie der Wärmeleitung in Anwendung kommen. In der Tat ließ sich aus den HOFMEISTERschen Versuchen eine solche Konstante für Agar im Wert ca. $9{,}5 \cdot 10^{-3}$ berechnen.

In der Formel (I) ist die während der Quellung stattfindende Temperatur- und Dickenänderung der Platte vernachlässigt. P. v. SCHRÖDER[1] versuchte sie zu verbessern, indem er der Dickenzunahme, zu der sich die Quellungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional verhält, Rechnung trägt und kommt zu der Formel

$$\frac{dx}{dt} = k' \frac{a - x}{w x} \quad ,$$

worin bedeuten: a die maximal aufnehmbare Menge Wasser, x die Wassermenge, die in jedem Momente aufgenommen worden ist, w den mittleren Wassergehalt in jedem Momente und k' eine Konstante. W. PAULI[2] will jedoch, ohne die Verbesserungsbedürftigkeit des mathematischen Ausdrucks für die Quellungsgeschwindigkeit zu bestreiten, diese Änderung seiner Formel nicht gelten lassen, weil die Dickenänderung quellender Platten der jeweilig aufgenommenen Wassermenge nicht proportional ist. PAULI macht noch auf die bemerkenswerte formale Übereinstimmung des Gesetzes der Quellung und jenes von NOYES und WHITNEY für die Auflösung von löslichen Körpern aufmerksam, die nicht zufällig, sondern in naher Verwandtschaft begründet sei.

DUVERNOY[3] untersuchte zuerst mit dem Thermometer die Wärmeentwickelung bei der Lösung zahlreicher amorpher Stoffe, im Gegensatz zu dem entgegengesetzten Verhalten bei den meisten kristallinischen. E. WIEDEMANN und C. LÜDEKING[4] fanden unter Anwendung eines kalorimetrischen Verfahrens, daß die Quellung der Gelatine mit Wärmeentwickelung, die Auflösung der gequollenen dagegen mit Wärmebindung verläuft. Sie schließen daraus, daß die Lösung von trockenen Kolloiden sich überhaupt aus zwei Prozessen zusammensetze, einer Hydratation mit Wärmeentwickelung und folgender Lösung mit Wärmebindung. PAULI[5] will diese Schlußfolgerung nicht allgemein gelten lassen, indem er darauf hinweist, daß Täuschungen unterlaufen sein können, indem die untersuchten Stoffe nicht salzfrei waren. Wenigstens fand er bei allen von ihm untersuchten Substanzen, darunter auch bei den leicht löslichen Albumosen Wärmeentwickelung. Demnach wird auch dem tierischen Körper in einer quellungsfähige Stoffe enthaltenden Nahrung eine besondere Energiequelle dargeboten. Auch gewisse Organe erwärmen sich während ihrer Tätigkeit erheblich, wahrscheinlich infolge von Quellungsvorgängen. So konnte C. LUDWIG[6] bei der Unterkieferspeicheldrüse (Glandula submaxillaris) während der Sekretion des Mucins eine Temperaturerhöhung von 1,5 ° C feststellen.

Weitere Versuche von PAULI betrafen die Verdampfungsgeschwindigkeit des Wassers in gequollenen, oberflächlich abgetrockneten Gelatine- und Agarplatten in einem getrockneten Luftstrom. Es zeigte sich, daß der größte Teil des Wassers wie aus einer freien Fläche entwich und daß nur ein kleiner Rest mit großer Gewalt festgehalten wurde, der erst durch Trocknen bei 95 ° C zu entfernen war. Er hält den ersten größeren Teil für das eigentliche

[1] Ztschr. f. physik. Chem. **45**. 75. 1903. — [2] Ergebnisse der Physiologie. 3. Jahrg. 1. Abt. 163, Fußnote. — [3] Chem. Centralbl. 1874. 5, 428 u. 440. — [4] l. c. — [5] PFLÜGER Archiv. **67**. 224. 1897. — [6] Nach einer Notiz bei PAULI, PFLÜGERS Archiv. **67**. 227. 1897.

„Quellungswasser", den zweiten für Lösungswasser und glaubt, daß diese Lösung mit zunehmender Konzentration hygroskopische Eigenschaften gewinnt. Dabei macht er darauf aufmerksam, daß die Fähigkeit eines Körpers, sich mit flüssigem Wasser vollzusaugen, von seinen „hygroskopischen" Eigenschaften, der Anziehung von Wasserdampf prinzipiell getrennt werden müsse, eine Ansicht, die durch spätere Versuche von P. v. SCHRÖDER [1] bestätigt wurde. Man vergleiche zu diesen Untersuchungen die Arbeiten von van BEMMELEN (s. weiter unten) über die Entwässerung und Wiederwässerung von Gelen. Die physiologische Bedeutung dieser Vorgänge für die Transpiration durch die Haut und die Lungen liegt auf der Hand, ebenso die für die Resistenz von Bakterien, Sporen usw. gegen das Austrocknen.

In einer weiteren Arbeit [2] sucht derselbe Forscher näheren Einblick zu gewinnen in die Art der Bindung des Quellungswassers und den Einfluß gelöster Substanzen durch Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes von Gelatine mit verschiedenen Zusätzen von Salzen und organischen Stoffen. Hinsichtlich des sehr zahlreichen Beobachtungsmateriales muß auf das Original verwiesen werden. Es ergab sich, daß man die Gelatinierungstemperatur einer 10 %igen Gelatine durch Änderung des Quellungsmittels innerhalb von mehr als 40 °C variieren kann, ohne daß damit die Grenzen erreicht wären. Die kolligativen Eigenschaften der Salze erwiesen sich als bedeutungslos Äquimolekulare Lösungen vermögen sich also gegenseitig nicht zu ersetzen. Auch der Dissoziationsgrad ließ keinen Zusammenhang mit diesen Erscheinungen erkennen. Bei den Salzen hatte das Anion den überwiegenden Einfluß, wenn auch die verschiedenen Kationen nicht ganz gleich wirkten. Wenn die Salze nach ihrer Fähigkeit, das Gelatinieren zu begünstigen oder zu hemmen, geordnet werden, so erhält man folgende Einteilung:

Sulfat, Citrat, Tartrat, Acetat, (Wasser), Chlorid, Chlorat, Nitriat, Bromid, Jodid.

Diese Reihenfolge stimmt genau überein mit der von HOFMEISTER gegebenen für die Fähigkeit, die Quellung zu verhindern bzw. zu begünstigen. Ein Unterschied besteht nur insofern, als bei der Quellung sich für jedes Salz eine Konzentration finden ließ, für welche die Quellung maximal und teilweise größer als als bei reinem Wasser war. Ein solches Maximum der Wirkung war bei diesen Untersuchungen über das Gelatinieren 10 %iger Gelatine nicht festzustellen. Natriumacetat bildete eine Ausnahme. Dagegen ließ sich eine direkte Proportionalität zwischen dem Fällungsvermögen und Förderung der Gelatinierung und umgekehrt nicht feststellen, wenn auch beide Eigenschaften in der Mehrzahl der Fälle miteinander harmonierten. Harnstoff setzt die Gelatinierungstemperatur herab, ebenso Alkohol in mäßigem Grade, Glycerin begünstigt das Gelatinieren. Die beobachteten Erscheinungen, insbesondere die verschiedenartige Wasserbindung glaubt PAULI am besten dadurch erklären zu können, daß er einen stetigen Übergang von der festesten bis zur losesten Wasserbindung annimmt, wobei sich mit zunehmender Konzentration der festbindende Anteil fortwährend vergrößert. Zunahme der Temperatur wirkt umgekehrt. Auch mit der Zeit kann sich dieses Verhältnis ändern, wie das allmähliche Ansteigen des Schmelzpunktes von Gelatinen zeigt. Ein Analogon findet er in den Fetten und Wachsarten als Mischungen von festen kristallisierten und halbflüssigen Bestandteilen. Eine ähnliche Wirkung wie Temperaturerniedrigung bewirken Salze, besonders in der Beeinflussung von Viskosität in der Nähe des Schmelzpunktes.

Versuche über Schrumpfung von Gelatinen in wasseranziehenden Lösungen (Salze, Alkohol, Glycerin) ergeben bei Salzen, welche die Quellungsgeschwindig-

[1] Ztschr. f. physik. Chem. 45. 75—117. 1903. — [2] PFLÜGERS Archiv. 71. 1—24. 1898.

keit gegenüber dem Wasser begünstigen, selbst in gesättigter Lösung auch an Gelatine von niedriger Konzentration (3 %) kein Resultat. Von den Salzen mit der entgegengesetzten Wirkung veranlaßte nur das Ammonsulfat in gesättigter Lösung ausgiebige Schrumpfungserscheinungen, ebenso Alkohol und Glycerin. Es sei auch an dieser Stelle wiederum daran erinnert, daß auf diesem Gebiete sicherlich die ungleiche Permeabilität der Gelatine für verschiedene Substanzen eine Rolle spielen. Auch die Schrumpfungserscheinungen sind in gewisser Weise abhängig von der Wasserbindung. Sie sind in Gelatinen von geringerer Konzentration und ebenso bei höherer Temperatur erheblicher als im entgegengesetzten Falle. 2 %ige Agarlösung schrumpft bei Zimmertemperatur in Glycerin nur wenig, bei 80° in der Nähe seines Schmelzpunktes in Ammonsulfat sehr erheblich. Im Gegensatz zu den Beobachtungen von BÜTSCHLI,[1] wonach beim Trocknen von Gelatinewürfeln die Kanten rascher trockneten und die Flächen sich nach außen ausbauchten, blieben hierbei die Kanten bestehen und die Flächen bauchten sich ein. Kleine aus der Gelatine ausgeschnittene Zylinder erlitten eine Einschnürung der Mantelfläche. Es liegt nahe, diese Erscheinungen in Beziehung zu bringen zu physiologischen Vorgängen, insbesondere zum Verhalten der Blutkörperchen, welche jedoch nur an den Endflächen eingedrückt sind, nicht an der Mantelfläche.

J. PÄSSLER und APPELIUS[2] untersuchten verschiedene anorganische und organische Säuren und saure Salze hinsichtlich ihrer Absorption und Quellungswirkung gegenüber der von den Haaren befreiten tierischen Haut. Bekanntlich ist letztere anisotrop. Die Volumzunahme wurde nur in einer Richtung (senkrecht zur größten Flächenausdehnung) gemessen. Die Quellung der Blöße hat ein gewisses praktisches Interesse für die Gerberei. Aus dem zahlreichen Beobachtungsmaterial, hinsichtlich dessen auf das Original verwiesen werden muß, ergibt sich, daß die Säuren verschieden schnell und in sehr verschiedenen Mengen aufgenommen werden und zwar von den untersuchten Säuren die Essigsäure am geringsten, Oxalsäure am stärksten. Die aufgenommenen Mengen hingen von der Konzentration ab. In der gerberischen Praxis wird der Quellungsgrad nach gewissen optischen Merkmalen bestimmt, indem die Brechungsexponenten der gequollenen Gewebselemente und der Quellungsflüssigkeit sich immer mehr einander nähern, wodurch die Differenzierung äußerlich verschwindet und das ganze mehr oder weniger durchsichtig wird. Ob dieses Merkmal mit den sonstigen Eigenschaften der Haut immer in gleicher Weise einhergeht, erscheint sehr zweifelhaft; jedenfalls erscheint es sehr wenig definiert. Tatsächlich ergab sich auch kein erkennbaren Zusammenhang zwischen der Flüssigkeits- und Säureaufnahme und den optischen Eigenschaften einerseits und der Dickenzunahme andererseits. Die Versuchsergebnisse weisen untereinander ganz bedeutende Schwankungen auf, sind also zu allgemeinen Schlüssen vorläufig nicht zu verwerten.

Über die Quellung der Stärke, eines ebenfalls anisotropen Körpers, liegen eine Reihe exakter Messungen von H. RODEWALD[3] vor. Der Wassergehalt der nicht verkleisterten Stärke im Quellungsmaximum ergab sich im dampfgesättigten Raum zu 36 % mit Schwankungen bis zu 5 %. Dabei sei daran erinnert, daß nach PAULI und v. SCHRÖDER das Quellungsmaximum in Dampf nicht identisch sein muß mit dem in Berührung mit flüssigem Wasser. Der thermische Ausdehnungskoeffizient der trockenen Stärke (unter Chloroform) ergibt sich zu ca. $4{,}10^{-5}$, derjenige der mit kaltem Wasser gequollenen, nicht verkleisterten Stärke

[1] „Über den Bau quellbarer Körper und die Bedingungen der Quellung." Göttingen. 1896. — [2] Collegium, Wissenschaftl.-techn. Beilage des „Ledermarkt". Frankfurt a. M. 1902 p. 179 ff.; 1905. p. 295 ff. — Vgl. auch BÖGH, Collegium. 1902. p. 158 ff. — [3] RODEWALD, Untersuchungen über die Quellung der Stärke. Kiel u. Leipzig. 1896. Z. phys. Chem. 24. 193—218. 1897.

$4{,}10^{-4}$ (zwischen 15—25°). Diese Differenz läßt darauf schließen, daß im letzteren Falle zwei Vorgänge übereinander lagern, nämlich einmal wirkliche Ausdehnung und dann die Änderung der Konstitution des llungswassers. Die spezifische Wärme der trockenen Stärke ergab sich zu $31 + 6 \cdot 10^{-4}t$, die der gequollenen, nicht verkleisterten zu $0{,}3059 + 1{,}3 \cdot 10^{-3}t$, ›gen auf Trockensubstanz. Die Quellungswärme der Stärke bei 0° betrug 25 cal, bei Zimmertemperatur ca. 20 cal, diejenige der verkleisterten und ler getrockneten Stärke ließ sich nicht genau bestimmen, da sich die Quellungsme äußerst langsam entwickelte.

Nach denselben Methoden bestimmte VOLBEHR[1] auf Veranlassung von)EWALD die Konstanten für gereinigtes Fichtenholz.

Über Quellungserscheinungen bei Seifen vergl. die auf Veranlassung von KRAFFT ausgeführten Untersuchungen von FUNCKE[2] und RUSSO.[3]

Die Untersuchungen von P. v. SCHRÖDER[4] über die innere Reibung von atinelösungen, die zu dem vorliegenden Gegenstand in enger Beziehung ıen, wurden schon früher (vgl. p. 67) abgehandelt.

WOLFGANG OSTWALD[5] untersuchte den Einfluß von Säuren und Alkalien auf Quellung von Gelatineplatten und kommt zu folgenden Resultaten:

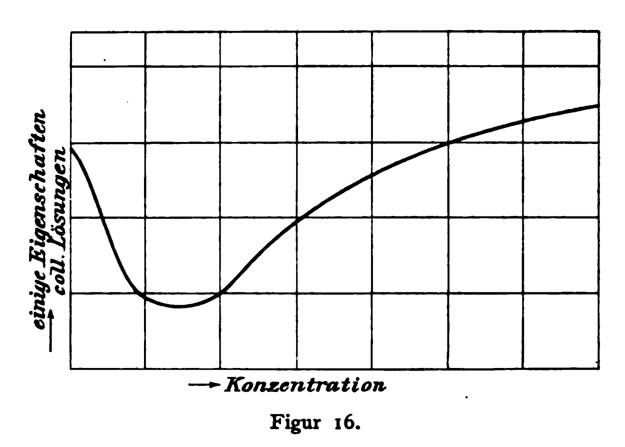
1. Der zeitliche Verlauf der Quellung entspricht annähernd dem bei den Versuchen von HOFMEISTER mit Wasser und Salzlösungen, nur spielen die Elastizitätsverhältnisse eine stärkere Rolle und die Krümmung der Kurven verläuft stetiger.
2. Der Betrag der Quellung ist bei sehr geringen Konzentrationen (ca. $\frac{m}{210}$ bei HCl und ca. $\frac{m}{100}$ bei KOH) geringer als in reinem Wasser, erreicht ein Minimum, wächst wieder bei stärkeren Konzentrationen und erreicht ein Maximum (bei ca. $\frac{m}{40}$ HCl und ca. $\frac{m}{36}$ KOH). Bei noch höherer Konzentration nimmt die Flüssigkeitsaufnahme wieder ab und zwar vom Maximum aus zuerst mit abnehmender Geschwindigkeit, dann (bei HCl) wieder mit zunehmender. Die absoluten Quellungswerte sind im Maximum bedeutend größer als im reinen Wasser, sowohl in gleichen Zeiten als auch absolut und zwar bei optimaler Säurekonzentration 3 bis 4 mal, bei Alkali 3 mal. Die Minima sind von gleicher Tiefe.
3. Die gefundenen Kurven zeigen eine sehr genaue Parallelität bzw. Reziprozität zu den von v. SCHRÖDER gefundenen für die Abhängigkeit des Erstarrungsvermögens von Säure- und Alkalizusätzen (die Maxima der einen entsprechen Minimis der anderen) und zwar nicht wie bei der Wirkung der Salze in weiten Grenzen, sondern eine bis in die Einzelheiten gehende Übereinstimmung. Da sich der allgemeine Typus dieser Kurven bei der Wirkung der Salze wiederfindet, ferner bei dem von PAULI studierten Einfluß der Salze auf die Gerinnungstemperatur von Eiweißlösungen (vgl. p. 69), auf die Existenzfähigkeit kolloidaler Lösungen nativer Eiweißstoffe, so stellt WOLFGANG OSTWALD folgendes allgemeine Schema (vgl. Figur 16, p. 110) der Konzentrationswirkungen auf mehrere physikalisch-chemische Eigenschaften von Kolloiden auf.

K. SPIRO[6] veröffentlichte einige Untersuchungen, die im wesentlichen die›en Resultate ergeben.

---

[1] VOLBEHR, Untersuchungen über die Quellung der Holzfaser. Inaug.-Dissert. Kiel. 1896.
[2] Inaug.-Dissert. Heidelberg. 1900. — [3] Inaug.-Dissert. Heidelberg. 1904. — [4] l. c. — ꟼLÜGERs Archiv. 108. 563—589. 1905. — [6] Beiträge zur chem. Physiol. u. Pathol. 4. —322. 1903; 5. 276—296. 1904.

Eine weitere Arbeit von WOLFGANG OSTWALD [1] beschäftigt sich mit den Quellungseigenschaften von sogenannter β-Gelatine, d. h. solcher mir „thermischer Vorgeschichte", deren Lösung nämlich längere Zeit erhitzt worden war. (Solche, die nicht erhitzt gewesen war, bezeichnet er als α-Gelatine; eine scharfe Grenze zwischen beiden gibt es natürlich nicht.) Schon v. SCHRÖDER (vgl. p. 67) hatte gefunden, daß die innere Reibung von Gelatinelösungen nach längerem Erhitzen nach einer logarithmischen Kurve abfällt, was er auf einen „Verseifungsprozeß" zurückführte. Es zeigte sich, daß die Gelatine durch Kochen die Fähigkeit, viel stärker zu quellen, gewinnt und daß die Quellungsstärke sich in derselben regelmäßigen aber entgegengesetzten Weise ändert wie die innere Reibung. Erwähnenswert ist noch, daß die anfangs trüben Gelatinelösungen sich beim Kochen unter Ausscheidung eines Gerinnsels allmählich klärten.



Figur 16.

An dieser Stelle soll noch auf einen Umstand aufmerksam gemacht werden. Solche Stoffe wie Leim, Gummiarabikum, eingetrockneter Stärkekleister gehen kontinuierlich durch alle Quellungsstufen vom Gel- zum Solzustand über. Die Quellung ist also das Vorstadium zur völligen Lösung. Jedoch sind anscheinend solche organisierte anisotrope Stoffe, wie Stärke, die leimgebende Substanz usw. bei gewöhnlicher Temperatur nicht imstande, in völlige Lösung zu gehen, oder wenigstens nur mit sehr geringer Geschwindigkeit, sondern erst bei höherer Temperatur. Diese ist z. B. bei der Stärke ziemlich scharf definiert und zwar bei verschiedenen Stärkearten verschieden, was schon zur Unterscheidung derselben herangezogen worden ist. Diese Umstände scheinen mehr für eine chemische Reaktion bei dem Lösungsvorgang zu sprechen, wenn sie auch noch nicht sicher nachgewiesen ist, teilweise sogar bestritten wird. Eine eingehende Untersuchung dieser Verhältnisse steht noch aus.

Thermodynamik der Quellung.

Da die Quellung ein von selbst verlaufender Vorgang ist, so muß sie nach dem zweiten Hauptsatz ein endliches Quantum Arbeit leisten können, wie es auch tatsächlich die tägliche Erfahrung bestätigt. Es kommt allerdings bei den meisten hierfür in Betracht kommenden Körpern noch hinzu, daß auch reine Kapillaritätserscheinungen, ferner bei etwa vorhandenen mit Flüssigkeit gefüllten Hohlräumen Ausgleich osmotischer Druckdifferenzen auftreten können. Auf diesen Erscheinungen beruhen auch eine Anzahl Spielzeuge, z. B. sich durch Ausdunstung der Hand krümmende, aus dünnen Gelatinefolien hergestellte Tierfiguren, welche übrigens beweisen, wie rasch unter geeigneten Umständen Quellungsvorgänge verlaufen, und deshalb für die Theorie der Quellung als Ursache der Muskelkraft herangezogen werden. Ferner die Hygrometer mit Benutzung von entfetteten Haaren, Früchten von Geraniumarten, die Wetterhäuschen mit Darmsaiten, das Sprengen von Felsen und Schädeln durch Eintreiben von Holzkeilen,

[1] PFLÜGERS Archiv. **109**. 277. 1905.

Einfüllen von trocknen Erbsen und darauffolgendes Begießen mit Wasser, richorose (Anastatica hierochontica L.) usw.

Eine eingehende Behandlung der thermodynamischen Prinzipien des ngsvorganges würde weit über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen. ist im folgenden zur Orientierung über dieses spezielle Gebiet der physi-chemischen Forschung die wichtigste einschlägige Literatur angegeben.

Literatur über Thermodynamik der Quellung.

H. RODEWALD, Untersuchungen über die Quellung der Stärke. Kiel u. Leipzig. Verlag von & Fischer. 1896. — OSTWALD, Ztschr. f. physik. Chem. **20.** 626. 1896. — H. RODEWALD, f. physik. Chem. **24.** 193. 1897. — VOLBEHR, Untersuchungen über die Quellung der er. Inaugural-Dissertation. Kiel. 1896. — TH. W. ENGELMANN, Über den Ursprung der kraft. 2. Aufl. Leipzig. 1893. W. Engelmann. — E. RIECKE, Zur Lehre von der Quellung, M. Ann. **53.** 564. 1894. — JUL. BERNSTEIN, Die Kräfte der Bewegung in der lebenden iz. Braunschweig. Vieweg & Sohn. 1902; daselbst am Schlusse auf p. 28 eine Literatur-ienstellung. — HELMHOLTZ, Ges. Abhandl. II. 1882. p. 972. (Möglichkeit der Ungültig-s 2. Hauptsatzes für lebende Gewebe.) — J. W. GIBBS, Thermodynamische Studien, von OSTWALD. Leipzig. 1892. W. Engelmann. p. 258 ff. — P. v. SCHRÖDER, Über Er-ys- u. Quellungserscheinungen von Gelatine. Ztschr. f. physik. Chem. **45.** 75. 1903. — ILANDER u. H. FREUNDLICH, Ztschr. f. physik. Chem. **49.** 317 ff. — U. FRIEDEMANN, in. Mediz. **55.** 1905; Chem. Centralbl. 1905. I. 1204.

5. Die Adsorption.

a) Adsorption gelöster Stoffe an Oberflächen.[1]

Als Adsorption gelöster Stoffe bezeichnet man den Vorgang, daß gewisse Körper durch ihre Anwesenheit in Lösungen deren Konzentration vermin-indem sie selbst Anteile des gelösten Stoffes aufnehmen und festhalten.

Es entstehen daher im Verlaufe von Adsorptionsvorgängen Gebilde, die dsorbierendem Körper und adsorbiertem Stoff zusammengesetzt sind, jedoch gewöhnlichen Umständen keineswegs den Charakter von chemischen ıdungen haben, da ihnen der durch Adsorption aufgenommene Stoff in ;er und einfacher Weise (z. B. durch Verminderung der Konzentration erührenden Lösung) entzogen werden kann.

Adsorptionswirkungen fester Körper bezüglich gelöster Stoffe sind seit langer ›ekannt und wurden qualitativ in zahlreichen Fällen beobachtet.

In erster Linie wurden derartige Wirkungen bei pulvrigen und porösen rn festgestellt und untersucht. Am bekanntesten ist wohl die adsorbierende ng der Holzkohle, die bereits seit langer Zeit angewendet und untersucht . LOWITZ (1791) entdeckte die Fähigkeit der Holzkohle, gefärbte Flüssig-farblos zu machen — von der bekanntlich die Industrie vielfach Nutzen — PAYEN[2] fand, daß die Kohle nicht nur Farbstoffe, sondern auch Kalk-ıus ihren Lösungen adsorbiert. GRAHAM[3] stellte weiter fest, daß Tierkohle den gen von Metallsalzen, z. B. von Bleinitrat, Bleiacetat, Kupfersulfat, Kupfer-niumsulfat, Silbernitrat, Brechweinstein usw. das betreffende Salz so voll-; entzieht, daß nachher in der Lösung keine Spur desselben mehr nach-en ist.

Wie WEPPEN[4] fand, werden die Salze hierbei nicht unzersetzt aufgenommen,

---

[1] Näheres hierüber bei OSTWALD, Lehrbuch der allgemeinen Chemie. 1. Aufl. **1.** p. 778; **2,** 3. p. 217 ff.; O. LEHMANN, Molekularphysik. **1.** p. 567; **2.** p. 83; ders., „Flüssige e", p. 176 ff.; H. FREUNDLICH, „Über die Adsorption in Lösungen". Habilitationsschrift. 1906; Z. phys. Ch. **57.** 385—470. 1907. — [2] Ann. Chim. Phys. **21.** 215. 1822. — Phys. (2) **19.** 139. 1830. — [4] Ann. **55.** 241. 1845; **59.** 354. 1846.

die Wirkung der Kohle beträfe vorzugsweise die Basen. Wurde z. B. eine Eis oxydulsalz- oder Sublimatlösung mit Kohlenpulver geschüttelt, so reagierte (Flüssigkeit bald sauer. Nach G. C. SCHMIDT[1] bewirkt indes nicht die Koh sondern das Wasser selbst die Zersetzung der genannten Salze (Hydrolys Lösungen von Ferrosulfat und Sublimat reagieren nämlich auch ohne Kohle zusatz schwach sauer.

Außer Kohle besitzen noch zahlreiche andere feste Körper energische a sorbierende Wirkung. Nach QUINCKE[2] adsorbiert Quarzsand und Tonpulv Kaliumcarbonat und Magnesiumchlorid aus deren Lösungen. GERSTMANN[3] fan daß neue, ungebrauchte Tonzylinder, wie man sie in galvanischen Batterien ve wendet, Kochsalz, Oxalsäure und Natronlauge aufnehmen. Nach den Arbeiten vo THOULET[4] absorbiert Quarzpulver Chlorbarium aus seinen Lösungen, wobei z. I ein Herabsinken der Lösungskonzentration von 135,69 g pro Liter auf 134,2 beobachtet wurde, während es sich zeigte, daß das spezifische Gewicht de adsorbierenden festen Körpers stieg. Ähnliches wurde bei der Wirkung vo weißem Marmor sowie von Kaolin auf Kochsalzlösungen gefunden.

Bekannt ist ferner die schon von SCHÖNBEIN[5] beobachtete Eigenschaft de Filtrierpapiers, gelöste Stoffe zu adsorbieren, die sich insbesondere auf Farbstof und Gerbstoffe erstreckt.

In neuester Zeit hat H. WISLICENUS[6] in dem sogen. „gewachsenen" Al miniumoxyd, welches er aus metallischem Aluminium durch Kontakt mit wen Quecksilber erhielt, ein vortreffliches Adsorptionsmaterial erkannt, das z. B. Ger stoff aus seinen Lösungen vollständig aufnimmt.

Auch den kolloidalen Gelen, Gallerten und koagulierten Kolloiden kom in vielen Fällen eine beträchtliche adsorbierende Wirkung zu, wie weiter unt ausführlich zu erörtern sein wird.

Wie aus den angegebenen Beispielen hervorgeht, sind die Adsorption erscheinungen an feste Körper mit besonders starker Oberflächenentwick lung gebunden, denn nicht nur Pulver und poröse Materialien, auch Gallert und koagulierte Kolloide, denen ja ein äußerst feinzelliger Bau eigentümlich i bieten eine große Oberfläche. Es liegt demgemäß nahe, die Adsorption a Oberflächenwirkung zu betrachten.

Eine chemische Wirkung ist, insbesondere bei der Adsorption gelöst Salze durch Kohle oder Mineralpulver im allgemeinen ausgeschlossen. So zeig schon PAYEN,[7] daß die Wirkung der Kohle keine chemisch-zersetzende sei, c gelösten Stoffe schlagen sich nur an der Oberfläche nieder. Indessen finden l manchen Adsorptionen von Salzen durch Metallhydroxyde (VAN BEMMEL hierüber weiter unten) eigenartige Trennungswirkungen statt, bei denen die A nahme chemischer Vorgänge nicht zu umgehen ist, wie auch eine gewisse a wählende Tätigkeit und spezifische Wirkung der verschiedenen Hydroxyde f eine derartige Auffassung spricht.

Ehe auf die neueren Forschungen über die quantitativen Gesetzmäßigkeit der Adsorptionsvorgänge näher eingegangen wird, mögen kurz folgende, d Mechanismus dieser Erscheinungen betreffende ältere hypothetische Annahm erwähnt werden.

Nach der Ansicht von S. LAGERGREEN[8] besitzt der adsorbierende feste Körp die Fähigkeit, auf seiner Oberfläche ein Wasserhäutchen zu bilden, das sich info von Kohäsionskräften in stark komprimiertem Zustande befindet. Die Wärm entwickelung, welche beim Benetzen fein verteilter unlöslicher Stoffe auftritt, wä

[1] Z. phys. Ch. **15.** 61. 1894. — [2] Ann. Phys. (2) **2.** 172. 1877. — [3] Tagebl. 59. Naturf. Vers. p. 409. 1886. — [4] C. rend. **99.** 1072. 1884; **100.** 1002. 1885. — [5] A Phys. (2) **114.** 275. 1861. — [6] Z. angew. Ch. 1904. 801—810. — [7] l. c. — [8] Bihang Svenska Vet. Ak. Handl. **24.** II. Nr. 4. p. 49. 1899; Z. phys. Ch. **32.** 174—175. 1900.

demnach der starken Kompression des adsorbierten Wassers zuzuschreiben. Sind nun im Wasser fremde Stoffe gelöst, so kann ihre Löslichkeit im adsorbierten Wasser größer oder kleiner sein als im gewöhnlichen. Wenn die Löslichkeit des betreffenden Stoffes durch Druck zunimmt, wird sie größer sein, im umgekehrten Falle kleiner. Der gelöste Stoff wird sich also in der benetzenden Wasserhaut konzentrieren (positive Adsorption) oder verdünnen (negative Adsorption). Der letzterwähnte Fall wurde z. B. beim Schütteln von Kochsalzlösung mit Tierkohle beobachtet, wobei die Konzentration der Lösung steigt.

OSTWALD[1] hat diese Ansichten eingehend kritisiert, und in jüngster Zeit äußert auch H. FREUNDLICH, trotzdem er gewisse Annahmen der Theorie LAGERGREENS als berechtigt anerkennt, Einwände gegen dieselbe.

O. LEHMANN[2] betrachtet neuerdings die Adsorptionskraft als identisch mit derjenigen, welche das Kristallwachstum bewirkt; die adsorbierte Schichte bestehe in äußert dünnen Überzügen, welche aus Ausscheidungen des festen Körpers gebildet seien.

Exaktere Aufschlüsse über das Wesen und den Verlauf der Adsorptionsvorgänge konnten erst durch Messung der Konzentrationsveränderungen, die im Verlaufe der Adsorption sich vollziehen, gewonnen werden. Die dahin zielenden Forschungen, welche am weitgehendsten die Erkenntnis dieser Vorgänge fördern, sollen nun zusammenfassend erörtert werden.

W. OSTWALD[3] hat zuerst quantitative Gesetze der Adsorptionserscheinungen gelöster Stoffe beobachtet. Wurde verdünnte Salzsäure einige Zeit mit Knochenkohle digeriert, so stellte sich alsbald ein Gleichgewicht zwischen Kohle und Lösung her, das sich nicht änderte, wenn beliebige Mengen der Kohle oder der Lösung entfernt wurden, also von der Menge der beiden Phasen unabhängig ist. Dieses Gleichgewicht ist nur von dem Verhältnis der Volumkonzentration des Stoffes in der Lösung zum Gehalte der Kohle, ihrer Oberflächenkonzentration abhängig, wenn man unter letzterer das Verhältnis zwischen der Kohle und der adsorbierten Salzsäure versteht. Auf Zusatz von Wasser läßt die Kohle sofort einen Teil der adsorbierten Substanz entweichen und es stellt sich in kurzer Zeit ein neues, unveränderliches Gleichgewicht her.

Bei weiteren Versuchen, wobei zu gleichen Kohlenproben, die mit gleichbleibenden Mengen von konzentrierten Lösungen verschiedener Stoffe benetzt wurden, sukzessive Zusätze steigender Wassermengen zugefügt wurden, zeigten sich ähnliche Gesetzmäßigkeiten. Wurden die Wassermengen als Abszissen, die adsorbierten Mengen als Ordinaten eines rechtwinkligen Koordinatensystems aufgetragen, so ergab sich eine annähernd hyperbolische, je nach der Art des adsorbierten Stoffes verschieden gekrümmte Kurve.

Die Erscheinungen der Adsorption scheinen daher einen Übergang zwischen chemischen und mechanischen Vorgängen zu bilden; die quantitativen Gesetze erinnern, soweit sie erkennbar sind, lebhaft an Gesetze der durch chemische Verwandtschaft hervorgebrachten Wirkungen.

In der Folge wurde vielfach versucht, die Adsorptionserscheinungen mit den Gesetzen der neueren Lösungstheorie in Einklang zu bringen. Da es sich bei der Adsorption aus Lösungen um eine Verteilung des gelösten Stoffes zwischen festem Stoff und Flüssigkeit handelt, war es zunächst naheliegend, für diese Verteilung das HENRYsche Gesetz als maßgebend anzusehen, nach welchem das Verhältnis zwischen Konzentration des Gelösten im festen Körper und in der Lösung konstant sein müßte.

---

[1] Z. phys. Ch. **32.** 174. 1900. — [2] „Flüssige Kristalle." p. 176; vgl. auch Z. f. Kryst. **8.** 527. 1883. — [3] OSTWALD, Lehrbuch der allgemeinen Chemie. 2. Aufl. Leipzig. 1890. p. 1096.

Indes zeigten bereits die Arbeiten von F. W. KÜSTER[1] über die Adsorption von Äther aus seiner wässerigen Lösung durch Kautschuk, sowie über jene des Jods durch Stärke,[2] daß hierbei die Verteilung des gelösten Stoffes nicht nach Maßgabe des HENRYschen Gesetzes geschehe, sondern daß zwischen den beiden oben bezeichneten Konzentrationen eine verwickeltere Beziehung bestehe. Bei der Adsorption des Jods durch Stärke war z. B. nicht das Verhältnis $\frac{w}{s}$ (worin w die Konzentration des Jods in der wässerigen Lösung, s jene in der Stärke, bezogen auf deren Gewichtseinheit bedeutet), sondern das Verhältnis $\frac{\sqrt[6]{w}}{s}$ konstant.

Alsbald fand auch G. C. SCHMIDT,[3] daß Kohle in alkoholischen und benzolischen Lösungen des Jods, in wässerigen Lösungen der Essigsäure, Oxalsäure und Bernsteinsäure, ferner Zellulose in wässerigen Eosin- uud Malachitgrünlösungen Adsorptionen bewirkten, bei denen die Verteilung des gelösten Stoffes zwischen den beiden Phasen nicht nach konstantem Verhältnisse, sondern nach Maßgabe einer höheren Potenz erfolgte, deren Exponent je nach der Art des adsorbierenden Körpers 2,4 oder 10 war.

Allgemein läßt sich daher die Verteilung eines gelösten Stoffes zwischen dem adsorbierenden festen Körper und der flüssigen Phase durch die Beziehung

$$\frac{K_1^n}{K_2} = C \text{ (konst.)}$$

ausdrücken, in welcher K_1 und K_2 die beiden wiederholt bezeichneten Konzentrationen bedeuten, während n, soweit bisher ersichtlich war, verschiedene Werte haben kann.

In vereinzelten Fällen, z. B. bei der Adsorption von Kaliumchlorid aus seiner Lösung durch amorphe Kieselsäure, zeigte es sich, wie G. C. SCHMIDT nachwies, daß das Verhältnis $\frac{K_1}{K_2}$ selbst konstant war; hier ist also $n = 1$, die Verteilung des gelösten Stoffes erfolgt nach dem HENRYschen Gesetz.

Weitere von APPLEYARD und WALKER[4] bezüglich der Adsorption in Lösungen durch Seide angestellte Untersuchungen bestätigten die Ergebnisse der bisher erwähnten Arbeiten, ohne jedoch zu einer übersichtlichen Beurteilung der Adsorptionsvorgänge zu führen.

Eine solche ist erst in jüngster Zeit durch die systematischen experimentellen Arbeiten und theoretischen Überlegungen H. FREUNDLICHS[5] möglich geworden.

Die Adsorptionsversuche dieses Forschers, auf welche etwas näher eingegangen werden soll, wurden mit Kohle als adsorbierendem Körper und unter vielseitiger Variation von Lösungsmittel und gelöstem Stoff angestellt. Ihre Durchführung gestaltete sich so, daß abgewogene Mengen reiner Blutkohle mit Lösungen von bekanntem Gehalt bei bestimmter Temperatur (25°) geschüttelt wurden, worauf nach Erreichung des Gleichgewichtszustandes in geeigneter Weise der Gehalt der Lösung ermittelt wurde.

Als nächstliegende Frage mußte entschieden werden, ob tatsächlich ein Adsorptionsgleichgewicht vorliegt. Wurde eine bestimmte Kohlenmenge mit 100 ccm einer Lösung geschüttelt, ferner die gleiche Kohlenmenge mit 50 ccm einer doppelt so konzentrierten Lösung ins Gleichgewicht gebracht, dann 50 ccm

[1] Z. phys. Ch. **13.** 445. 1894. — [2] Ann. Chem. **283.** 360. 1895. — [3] Z. phys. Ch. **15.** 56—64. 1894. — [4] Journ. of the Chem. Soc. **69.** 1334. 1896. — [5] „Über die Adsorption in Lösungen." Habilitationsschrift. Leipzig. 1906; Z. phys. Chem. **57.** 385—470. 1906.

Wasser zugesetzt und aufs neue geschüttelt, so erwiesen sich in beiden Fällen die Endkonzentrationen als gleich. Es handelt sich also in der Tat um gut definierte Gleichgewichte, welche nach dem Ergebnisse der Versuche sehr rasch, praktisch nach kurzem Umschütteln, erreicht werden.

In zweiter Linie handelte es sich darum, bei konstanter Temperatur die Beziehungen zwischen der Menge des gelösten Stoffes a, dem Flüssigkeitsvolumen v, der adsorbierenden Kohlenmenge m und der adsorbierten Menge x, also den Verlauf der Adsorptionsisotherme kennen zu lernen. Auf Grund der experimentellen Untersuchung ergab sich hierfür folgende einfache Beziehung:

$$a x = \lambda \frac{a - x}{v} a m \quad , \tag{1}$$

wobei λ eine von der Kohlenmenge unabhängige Größe ist. Integriert ergibt die obige Gleichung:

$$\frac{v}{m} \ln \frac{a}{a - x} = \lambda \ . \tag{2}$$

Diese Beziehung erwies sich für die verschiedensten Werte von m und a bei Lösungen von Essigsäure und Bernsteinsäure als gültig, wie z. B. folgende Tabelle zeigt:

Adsorbierender Stoff: Blutkohle, mit Säuren gereinigt;
Gelöster Stoff: Essigsäure.

m (in g)	v in (ccm)	in dnen a	bzw. $a - x$ Millimole enthalten waren	λ
0,689	50	10,458	9,553	6,57
0,791	50	10,458	9,461	6,33
1,577	100	20,916	18,812	6,72
1,691	100	20,916	18,655	6,77
1,647	150	31,374	29,101	6,85
3,208	150	31,374	27,170	6,73
2,941	200	41,832	38,035	6,47
3,020	200	41,832	37,830	6,66

Aus dieser Zusammenstellung geht ferner hervor, daß λ eine Funktion des Verhältnisses von a und v ist, denn bleibt dieses konstant, so ist auch λ konstant. Für ein wechselndes Verhältnis von a zu v wurde empirisch folgende Gleichung gefunden:

$$\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{a}{a - x} = \alpha \left(\frac{a}{v}\right)^{-\frac{1}{n}} \quad , \tag{3}$$

wobei α und n Größen sind, die bloß von der Temperatur und der Art des gelösten Stoffes abhängen.

Wird diese Gleichung der Isotherme in Reihen entwickelt, so ergibt sich zunächst für

$$\frac{v}{m} \ln \frac{a}{a - x} = \frac{v}{a} \cdot \frac{x}{m} \left\{1 + \frac{1}{2} \frac{x}{a} + \dots\right\} = \alpha \left(\frac{a}{v}\right)^{-\frac{1}{n}} \quad ,$$

daher

$$\frac{x}{m}\left\{1+\frac{1}{2}\frac{x}{a}+\ldots\right\}=\alpha\left(\frac{a}{v}\right)^{1-\frac{1}{n}}=\alpha\left(\frac{a}{v}\right)^{\frac{1}{q}},$$

wo

$$\frac{1}{q}=1-\frac{1}{n}.$$

Der Ausdruck

$$\alpha\left(\frac{a}{v}\right)^{\frac{1}{q}}$$

entwickelt gibt ferner:

$$\alpha\left(\frac{a}{v}\right)^{\frac{1}{q}}=\alpha\left(\frac{a-x}{v}\right)^{\frac{1}{q}}\left\{1+\frac{1}{2}\frac{x}{a}+\ldots\right\}$$

folglich:

$$\frac{x}{m}=\alpha\left(\frac{a-x}{v}\right)^{\frac{1}{q}}\cdot\frac{1+\frac{1}{q}\frac{x}{a}+\ldots}{1+\frac{1}{2}\frac{x}{a}+\ldots}.$$

Werden die zweiten Glieder vernachlässigt, so erhält man die Gleichung

$$\frac{x}{m}=\alpha\left(\frac{a-x}{v}\right)^{\frac{1}{q}}$$

und da $\frac{a-x}{v}$ die Gleichgewichtskonzentration c bedeutet, besteht zwischen ihr und der Oberflächenkonzentration $\frac{x}{m}$ folgendes einfache Verhältnis:

$$\frac{x}{m}=\alpha c^{\frac{1}{q}}. \tag{4}$$

Diese Beziehung zwischen c und $\frac{x}{m}$ drückt sich also durch eine ähnliche Formel aus, wie sie schon an früherer Stelle (s. p. 114) als für die Adsorptionsvorgänge charakteristisch erkannt wurde.

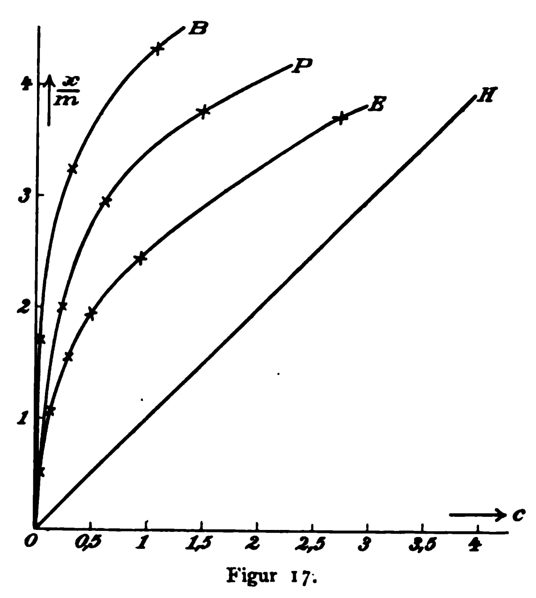
Die Gültigkeit dieser Gesetzmäßigkeiten prüfte FREUNDLICH an einem überaus umfangreichen experimentellen Material, indem für die Adsorption in Lösungen verschiedener Stoffe durch Kohle bei konstanter Temperatur die bei verschiedenen Werten von c sich einstellenden Werte für $\frac{x}{m}$ ermittelt wurden.

Folgende Tabelle gibt z. B. die für die Adsorption von Essigsäurelösungen durch Blutkohle bei 25° gefundenen Werte:

c in Millimolen im ccm	$\frac{x}{m}$ in Millimolen pro g
0,0181	0,467
0,0309	0,624
0,0616	0,801
0,1259	1,11
0,2677	1,55
0,4711	2,04
0,8817	2,48
2,785	3,76

Der Adsorbtionskoeffizient, als welchen man nach dem Vorgange
[O]STWALDS[1] das Verhältnis $c : \frac{x}{m}$ bezeichnen kann, ist also keineswegs konstant,
dern nimmt mit steigender Konzentration in der Lösung ab. Dies zeigt sich
ıtlicher, wenn die Adsorptionsisotherme graphisch dargestellt wird, indem die
nzentrationen c als Abszissen, die Oberflächenkonzentrationen $\frac{x}{m}$ als Ordinaten
es rechtwinkligen Koordinatensystems aufgetragen werden.

Figur 17 zeigt den Verlauf derartiger Isothermen; *OH* ist die Linie, die
er Verteilung nach dem HENRYschen Satze entsprechen würde, *OE* ist die
; obiger Tabelle (p. 115) für die
sorption von Essigsäure sich
ebende Isotherme, *OP* und
B sind ferner Isothermen, die
analoge Weise für die Ad-
ption von Propionsäure, bzw.
msteinsäure durch Kohle er-
ttelt wurden.



Figur 17.
Adsorptionsisothermen für Kohle bezüglich organischer Säuren (nach FREUNDLICH).

Es mag schon hier darauf
merksam gemacht werden, daß
r Verlauf dieser Adsorptions-
rve ein überaus charakte-
ischer ist und sich bei Ad-
ptionsvorgängen der verschie-
ısten Art in ähnlicher Weise
derfindet.

Die Werte für α und $\frac{1}{q}$
ıittelte FREUNDLICH für die
zelnen Versuchsreihen nach
er graphischen Methode; es
ab sich, daß der Exponent
unabhängig von der Natur des
sungsmittels, gelösten Stoffes und adsorbierenden Stoffes (Kohle, Seide, Baum-
lle, Wolle) in ziemlich engen Grenzen (zwischen 0,5—0,8) variiert.

Für den Einfluß der Natur des Lösungsmittels und des gelösten
ɔffes ergaben sich folgende Regeln. In wässerigen Lösungen stark dissoziierter
ı Hydroxylionen abspaltender Stoffe gilt die Adsorptionsisotherme nicht. In
sseriger Lösung werden anorganische Salze mäßig stark, organische Salze, an-
anische Säuren und Stoffe, in denen Hydroxylgruppen angehäuft sind, wie Rohr-
ker schwach adsorbiert; aliphatische Säuren und aromatische Säuren, welche
Sulfogruppe enthalten, werden mittelstark, aromatische Säuren, Chlor, Brom,
nylthioharnstoff endlich sehr stark adsorbiert. In organischen Lösungsmitteln
ohol, Äther, Anisol, Benzol, Aceton) sind die Adsorptionen klein oder nur
ig stark. Die Natur des festen adsorbierenden Stoffes erwies sich für
Adsorption als praktisch nebensächlich, denn organische Säuren wurden von
le in derselben Reihenfolge adsorbiert wie von Kohle.

Der Einfluß der Temperatur auf die Adsorption erwies sich als sehr ge-
. Essigsäure wurde in wässeriger Lösung bei 0° beinahe ebenso adsorbiert
bei 25°, auch für wässerige Pikrinsäurelösung und Farbstoffe nimmt der Wert

[1] Lehrb. d. allgem. Chem. 2. Aufl. II, 3. p. 352.

von $\frac{1}{n}$ mit der Temperatur nur wenig ab. Hingegen ist bei wässeriger Lö
von Essigsäure die thermische Änderung der Adsorption beträchtlicher,
folgende Tabelle zeigt:

Essigsäure in Wasser

t	$\frac{1}{n}$
0°	0,550
25°	0,526
50,2°	0,394
93,8°	0,185

Die Abhängigkeit der Werte von λ von der Temperatur t läßt sich du
folgende Gleichung

$$\lg \lambda_t = \lg \lambda_o - \gamma \left[\lg \left(\frac{a}{v} \right) \right] t$$

ausdrücken, worin λ_o der λ-Wert für 0^0 und γ eine Konstante ist.

In ähnlicher Weise, wie die γ-Werte, ändern sich auch die Werte von

(Oberflächenkonzentration) mit der Temperatur; die Werte $\frac{a}{v}$ hingegen folgen
konstantem λ der Beziehung:

$$\left(\frac{a}{v} \right)_t = \left(\frac{a}{v} \right)_o - (\varrho - \varrho' \cdot \lambda) Z \quad ,$$

wobei ϱ und ϱ' Konstanten sind.

In einer Reihe von Fällen konnte beobachtet werden, daß die ad
bierende Kohle gewisse Reaktionsbeschleunigungen, Oxydationen, Esterifizierun
organischer Säuren in alkoholischer Lösung sowie Zersetzungen verursacht. D
Reaktionen an der Oberfläche verursachten Veränderungen der Werte für c
λ und demgemäß verschiedene Unregelmäßigkeiten der Versuchsergebnisse.

Aus den eben erörterten experimentellen Ergebnissen lassen sich ei
wichtige theoretische Folgerungen über den Adsorptionsvorgang ziehen. Es wu
bereits früher der Ansicht von LAGERGREEN (vgl. p. 112) Erwähnung getan,
zufolge die Theorie der Adsorption auf die Eigenschaften einer stark kom
mierten Flüssigkeitshaut zurückzuführen wäre. Andererseits führten G. QUINC
und J. J. THOMSON[2] die Adsorption auf Vorgänge der Benetzung zurück.

Der Vorgang der Benetzung vollzieht sich durch die Wechselwirkung d
Oberflächenspannungen: jener für „fest-gasförmig" (sg), „fest-flüssig" (sf)
„flüssig-gasförmig" (fg), die alle, wie aus allgemeinen Betrachtungen hervorg
positiv sind. Bei der Benetzung verschwindet die Oberfläche „fest-gasförmig"
es entstehen zwei neue Oberflächen „fest-flüssig" und „flüssig-gasförmig".
Bedingung für die Benetzung ergibt sich nun die Beziehung:

$$(sg) > (sf) + (fg) \quad .$$

Für den Adsorptionsvorgang kommt es indes, wie FREUNDLICH ausf
nicht auf (sg) und (fg), sondern vor allem auf die Oberflächenspannung „
flüssig" an, denn sie ist die einzige Größe, welche sich bei der Adsorption än
Obzwar diese Oberflächenspannung (sf) nur in vereinzelten Fällen geme

[1] Ann. d. Phys. (3) 2. 145. 1877. — [2] Proceed. of the Cambr. Phil. Soc. 6. 188

urde, und von ihr nur mit Sicherheit bekannt ist, daß sie positiv ist, läßt sich ıter gewissen Voraussetzungen auf Grund thermodynamischer Betrachtung fol- endes schließen: Die Oberflächenenergie an der Grenze „fest-flüssig" strebt als otentielle Energie einem Minimum zu; sie ist das Produkt aus Oberflächengröße nd -spannung, da erstere sich nicht ändern kann, wird sich nur die Spannung ·f) zu verkleinern suchen. Verringert daher ein gelöster Stoff die Spannung (*sf*) ıit steigender Konzentration in der Lösung, so wird er das Bestreben haben, eine Konzentration an der Oberfläche zu vermehren. Erniedrigt also ein toff in Lösung die Oberflächenspannung (*sf*), so muß er adsorbiert werden nd umgekehrt.

Diese Beziehung hat bereits W. GIBBS[1] erkannt, der in folgender Weise inen unter gewissen Voraussetzungen gültigen analytischen Ausdruck für dies Er- ebnis aufstellte:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT}\frac{d\sigma}{dC}, \tag{7}$$

'orin Γ den Überschuß an gelöstem Stoff, der wirklich an der Oberfläche vor- anden ist, über jene Menge, die dort wäre, wenn die Konzentration sich gleich- ıäßig bis zur Grenzfläche ausdehnen würde, pro Flächeneinheit gerechnet, σ die)berflächenspannung, C die Gesamtkonzentration $\frac{a}{v}$, R und T die Gaskonstanten edeuten.

Durch sinngemäße Verbindung der empirisch gefundenen Ergebnisse, welche ı Gleichung (3) ihren Ausdruck finden, mit der auf Grund thermodynamischer etrachtungen gefundenen Beziehung (7) gelangt man zu einer Reihe von Schlüssen ber den Adsorptionsvorgang, über deren Ableitung auf die ausführliche Dar- gung FREUNDLICHS verwiesen werden muß. Hier möge bloß eine gedrängte usammenstellung der wichtigsten Ergebnisse Raum finden.

Bereits W. GIBBS machte darauf aufmerksam, daß sich als Folgerung aus ') die Beziehung ergibt: Kleine Mengen eines gelösten Stoffes können die Ober- ächenspannung wohl stark erniedrigen, nicht aber stark erhöhen. Hieraus er- aben sich einige, durch experimentelle Beobachtung bestätigte Schlußfolgerungen. o konnte vorausgesehen werden, daß negative Adsorptionen (vgl. p. 113) selten nd, wenn überhaupt vorhanden, sehr klein sind; so wurde ein Stoff *A* (Essig- äure) im Lösungsmittel *B* (Anisol) und umgekehrt *B*, im Lösungsmittel *A* gelöst, urch Kohle adsorbiert. Nur in Stoffen mit großer Oberflächenspannung (*sf*) reten starke Adsorptionen ein; und zwar werden bei Lösungen, deren Lösungs- aittel große (*sf*) besitzen, Stoffe umso stärker adsorbiert, je kleiner ihre eigene)berflächenspannung ist. In einem Stoff von kleiner (*sf*) sind die Adsorptionen iberhaupt gering. Diese Beziehungen gehen aus folgenden experimentellen Er- ebnissen hervor:

Durch Kohle:	
Starke Adsorption	Schwache Adsorption
	Anorganische Salze in Wasser
	Anorganische Säuren in Wasser
Phenylthioharnstoff in Wasser	Zucker in Wasser
Benzoesäure in Wasser	Benzoesäure in Aceton
Benzoesäure in 10%iger Glaubersalzlösung	
Brom in Wasser	Brom in Äther
Brom in Schwefelsäure	
	Essigsäure in Wasser
	Essigsäure in Äther

[1] Thermodynamische Studien. p. 271, 277, 321.

Weiter ließ sich aussagen, daß das starke Ansteigen der Oberflächenkonzentration bei kleinen Konzentrationen in der Lösung, (welches sich in der Gestalt der Adsorptionsisotherme ckarakterisiert), darauf zurückzuführen ist, daß kleine Mengen eines gelösten Stoffes die Oberflächenspannungen relativ viel stärker vermindern als größere. Da sich ferner der Einfluß des festen adsorbierenden Stoffes als praktisch unwesentlich erwies (vgl. p. 117), ließ sich die Oberflächenspannung (*sf*) als eindeutige Funktion der Konzentration $\frac{a}{v}$ auffassen; bei konstantem $\frac{a}{v}$ und variablen *m* (vgl. p. 115) blieb daher die Oberflächenspannung konstant.

Endlich konnte beobachtet werden, daß die Adsorbierbarkeit eines Stoffes in wässeriger Lösung [bzw. die Größe von (*sf*)] mit einer Reihe anderer Eigenschaften desselben zusammenhängt. Er wird z. B. in Wasser im allgemeinen umso stärker adsorbiert, je stärker er (*fg*) erniedrigt, die Kompressibilität und Lösefähigkeit erhöht usw.

b) Die Absorption des Wassers in Hydrogelen.

Im Verlaufe der Untersuchung einiger Oxydhydrate (Zinnoxyd-, Siliciumdioxyd-, Mangandioxydhydrat) zum Zwecke der Feststellung ihrer chemischen Zusammensetzung fand J. M. VAN BEMMELEN,[1] daß die Mengen darin enthaltenen „Hydratwassers" variable Zahlen, zufällige Größen sind, die nur für bestimmte Temperaturen und Feuchtigkeitszustände des umgebenden Mediums gelten. Die Hydrate nehmen, falls sie durch Trocknen Wasser verloren hatten, aus feuchter Luft wieder Wasser auf, wobei ein gewisser Gleichgewichtszustand erreicht wird. Die Wasseraufnahme hängt insbesondere von molekularen Veränderungen ab, welche beim Erhitzen des betreffenden Oxydhydrats vor sich gehen und auf das Bindevermögen, die Stärke der Bindung sowie die Menge neuerlich gebundenen Wassers wesentlichen Einfluß ausüben.

In einer weiteren Untersuchung[2] wurde gezeigt, daß das Wasser mit den Gelen als „Absorptionsverbindung" vereinigt ist, die Verbindung mit Wasser ist inkonstant, die Substanz stellt sich in Gleichgewicht mit dem darüberstehenden Wasserdampf, dieses Gleichgewicht ist von Druck und Temperatur abhängig. Die folgende Zusammenstellung zeigt einige der gefundenen Zahlenangaben für das enthaltene Wasser.

	Hydrogel von SiO_2	Hydrogel von SnO_2	Hydrogel von Al_2O_3	Hydrogel von Fe_2O_3
Soeben trocken geworden (± 15°)	± 4.4 H_2O	± 3.0 H_2O	5—6 H_2O	> 6 H_2O
An der Luft verblieben (± 15°)	1,5 H_2O	2,6 H_2O	± 4,4 H_2O	± 5—4 H_2O
Im trockenen Raum (± 15°)	0,5 H_2O	1.0 H_2O	2,6 H_2O	1,6 H_2O
Bei 100°	0,2 H_2O	1.0 H_2O abnehmend bis 0,6 H_2O	2,3 H_2O	1,2 H_2O abnehmend bis ± 1,0 H_2O

Hieraus geht weiter hervor, daß, je mehr Wasser ein Hydrogel enthält, desto schwächer dieses gebunden ist. Wird umgekehrt ein Hydrogel zersetzt, so bietet es der Zersetzung größeren Widerstand, je nachdem mehr Wasser ausgeschieden ist. Dabei tritt bisweilen ein wirkliches chemisches Hydrat auf, das

[1] Ber. 11. 2232 (1878). 13. 1466—1469 (1880). — [2] Landw. Vers. Stat. 35. 69—136. (1888; speziell p. 70—74)

ıerhalb einer gewissen Temperatur konstant bleibt und einer bestimmten ato-istischen Zusammensetzung entspricht.

Wirkliche hydratische Oxyde besitzen dagegen, wie VAN BEMMELEN[1] speziell ır Berylliumoxydhydrat, $BeO \cdot H_2O$,[2] und Aluminiumoxydhydrat, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$,[3] ezeigt hat, falls sie in kristallisiertem Zustande aus ihren Lösungen abgeschieden 'erden, eine ganz bestimmte Zusammensetzung, die einer chemischen Formel ntspricht und sind bis zu einer gewissen Temperatur und einem gewissen Dampf-ruck beständig.

In einer Reihe weiterer Arbeiten wurde für die Hydrate des Zinnoxyds,[4] les Eisenoxyds[5] und Chromoxyds[6] erwiesen, daß sie gleichfalls aus amorphen, rasserhaltigen Absorptionsverbindungen bestehen.

In ausführlicher Weise wurden von J. M VAN BEMMELEN und E. A. KLOBBIE[7] lie bei verschiedenen Prozessen entstehenden, bis dahin fälschlich als wahre Hydrate ezeichneten wasserhaltigen Eisenoxyde untersucht. Beinahe in allen Fällen — so . B. beim Gefrierenlassen von gefälltem gelatinösen Eisenoxyd,[8] aus Nitroprus-idnatrium, aus Kalium- und Ammoniumnitrosoferrosulfür,[9] aus Kalium- oder Natriumferrit, — wurden amorphe, unbestimmte Verbindungen von Eisenoxyd nit Wasser gefunden. Nur unter ganz bestimmten Versuchsbedingungen bildet ich tatsächlich ein kristallinisches Hydrat, so durch Zersetzung der hexagonalen 'latten des Natriumferrits durch Wasser bei 15°. (Vgl. hierüber auch die päter, p. 129, erörterte Arbeit von RUFF). Auch der natürlich vorkommende Göthit ist ein wirkliches Hydrat von der Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot H_2O$.

Es geht aus allen diesen Arbeiten hervor, daß das Wasser in den kolloi-lalen Hydroxyden nicht chemisch gebunden, sondern auf eigentümliche Veise im Kolloidalgebilde absorbiert ist. Die chemischen Formeln, welche nan Substanzen, die nur eingetrocknete Hydrogele sind, zuschreibt (wie z. B. $Al_2(OH)_6$, $Fe_2(OH)_6$ usw.), sind demzufolge unrichtig.

Entwässerung des Hydrogels der Kieselsäure.

Die genaue Darlegung der Bindung des Wassers in dem Gel der Kiesel-äure verdanken wir den Ergebnissen ausführlicher und systematischer Experi-nentalarbeiten von J. M. VAN BEMMELEN.[10]

Die Untersuchung betrifft die Vorgänge bei der Entwässerung und Vässerung einer Kieselsäuregallerte, also die Bestimmung der Isotherme des ystems: Kolloidales Siliciumdioxyd + Wasser bei 15°.

In dieser Arbeit geht VAN BEMMELEN noch von NÄGELIS Micellartheorie us, indem er Gele als Niederschlagsmembranen ansieht, die ein Maschenwerk morph zusammenhängender Teile bilden, mit einer Flüssigkeit (micellares Im-ibitionswasser) aufgequollen sind und außerdem einen Teil dieser Flüssigkeit apillares Imbibitionswasser) bloß einschließen. Unter ganz bestimmten mständen kann das Gel, wie es sich aus der Lösung abscheidet, ein chemisches ydrat sein (z. B. $MgO \cdot H_2O$), sonst ist es anhydrisch. Die Koagulation, also er Übergang aus der kolloidalen Lösung zu einem Maschenwerk von Micellen-erbänden mit Imbibitionswasser ist graduell. Die Imbibitionsflüssigkeit durch-

---

[1] Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. **7.** 37—68. 1888; speziell p. 57—59. — [2] J. f. prakt. iem. (2) **26.** 227—246. 1883. — [3] Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **7.** 75—87. 1888. — [4] Rec. av. chim. Pays-Bas. **7.** 87—106. 1888. — [5] Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **7.** 106—114. 1888. [6] Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **7.** 114—118. 1888. — [7] J. f. prakt. Ch. (2) **46.** 497—529. 92. — [8] Verschiedene Autoren, so WITTSTEIN, Vierteljahrsschr. f. Pharm. **2.** 373. 1853; ROY, Journ. f. Pharm. **25.** 359. 1853; LIMBERGER, Vierteljahrsschr. f. Pharm. **1.** 275; **2.** 2. 1853 geben an, daß sich hierbei ein kristallinisches Hydrat bildet. — [9] Nach F. ROUSSIN, n. Chim. (3) **52.** 385. 1858, entsteht hieraus ein wahres Hydrat; die ältere Literatur über isenoxydhydrate" findet sich bei RUFF, Ber. **34.** 3417, Fußnote. 1902. — [10] Z. anorg. **13.** 233—356. 1896.

dringt die Substanz vollständig, so daß bei erneuter Imbibition des getrockneten Gels die absorbierte Flüssigkeit nicht oberflächlich anhängt, sondern den Micellenverband gänzlich durchdringt. Die adsorbierten Wassermengen sind ziemlich beträchtlich, ein ziemlich festes Kieselsäuregel enthält z. B. noch immer etwa 8 H_2O auf 1 SiO_2.

Die Vorgänge der Entwässerung und Wiederwässerung von Gelen vollziehen sich nun so, daß die Geschwindigkeit der Entwässerung und die Konzentration der Gasphase (= Dampfspannung) stetig abnehmen, während bei der Wiederaufnahme des Wassers diese Größen stetig zunehmen. Die Menge der ursprünglich gebundenen oder nach der Entwässerung wieder aufgenommenen Imbibitionsflüssigkeit ist ferner in bedeutendem Maße von der Mikrostruktur des Gels und von den Änderungen derselben durch Eintrocknen, Hitze oder Absorption anderer gelöster Substanzen abhängig.

Ein deutliches Bild der allmählichen Änderungen des Hydrogels während der Entwässerungs- und Wiederwässerungsvorgänge ergibt die experimentelle Bestimmung der Isotherme (Kurve der Dampfspannungen als Funktion der Wassergehalte), denn der Verlauf dieser Kurve gibt Aufschluß über die Fragen, ob der Gang der Entwässerung kontinuierlich ist, ob dabei Sprünge oder Unregelmäßigkeiten vorkommen, endlich ob der Prozeß ganz oder nur teilweise umkehrbar ist.

Als Versuchssubstanzen wurden Hydrogele der Kieselsäure aus verschieden konzentrierten Lösungen bereitet und äußerst sorgfältig gewaschen. Der Zustand dieser Gele hinsichtlich des Grades ihrer Verteilung (Klumpen, Körner oder feines Pulver) erwies sich für das Ergebnis der Untersuchung als gleichgültig.

Um das Gleichgewicht des betreffenden Gels mit verschiedenen Konzentrationen der Gasphase zu erhalten, wurde es in Exsikkatoren über verdünnter Schwefelsäure (von $H_2SO_4 \cdot 90\,H_2O$ bis $H_2SO_4 \cdot {}^1/_4\,H_2O$ in etwa 36 Verdünnungen), deren Dampfspannung bekannt war, bei konstanter Temperatur getrocknet. Zur Ermittelung des Wassergehalts wurde die Substanz stündlich, täglich, mitunter nach längerer Zeit gewogen. Gleichgewichtszustände wurden nur nach Tagen oder Wochen erreicht, völliges Gleichgewicht stellte sich erst nach sehr langer Zeit ein, doch hat die Erfahrung gelehrt, daß bei langsamen Entwässerungsvorgängen unter nicht zu großen Druckdifferenzen das Gleichgewicht praktisch in einigen Tagen erreicht wird.

Durch eine ungemein große Zahl von Einzelversuchen wurden die Angaben erhalten, nach denen sich die Isotherme bestimmen ließ. Bei allen Versuchen ergab es sich, daß diese Kurve gewisse Unregelmäßigkeiten aufweist, die sich unter den verschiedensten Bedingungen zeigen und auf bestimmte Faktoren hindeuten, die bei den Entwässerungs- und Wässerungsvorgängen von Hydrogelen eine maßgebende Rolle spielen.

Die in Figur 18 wiedergegebene Isotherme, welche experimentell bei einem frischen Gel, das etwa 100 Mol Wasser auf 1 Mol SiO_2 enthielt, bestimmt wurde, zeigt die wichtigsten auftretenden Erscheinungen:

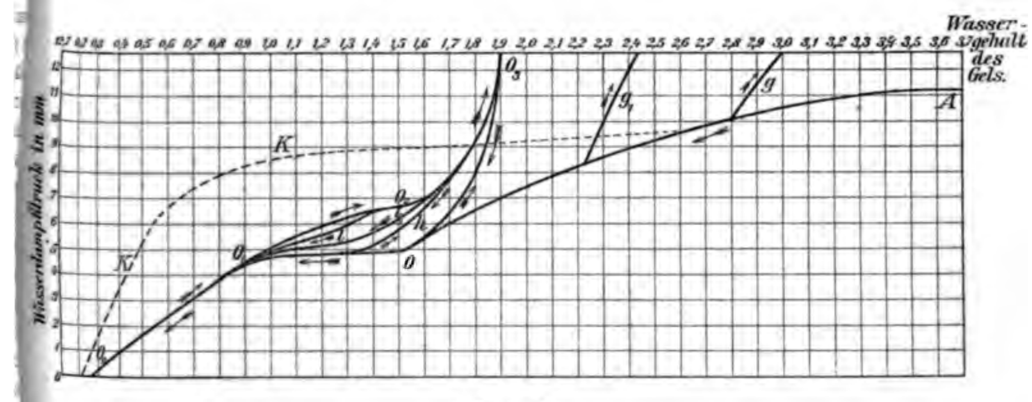
Die **Entwässerung** des Hydrogels verläuft nach der Kurve AOO_1O_0. Diese Kurve setzt sich aus zwei annähernd gleichmäßig verlaufenden Stücken AO und O_1O_0 und einem dazwischen liegenden Stücke OO_1 zusammen.

Längs des Kurventeiles AO ist die Entwässerung stetig, die Krümmung der Kurven ist bei höheren Dampfspannungen sehr gering, nimmt aber vom Dampfdruck 10 mm zu. Wichtig ist die Tatsache, daß eine Wiederwässerung des Gels von irgend einem Punkte der Kurve OA nur teilweise möglich ist, es wird auch bei höheren Spannungen nur wenig Wasser aufgenommen, der Vorgang ist also nicht umkehrbar, das Gel muß auf dem Wege AO bleibende Änderungen erlitten haben. Die Kurven g, g_1 in Figur 18 zeigen den Verlauf der Wiederwässerung von Punkten der Entwässerungskurve AO aus.

Im weiteren Verlauf der Entwässerung des Hydrogels zeigt sich, daß die

Isotherme, welche bis zum Punkte O stetig gekrümmt war, sich von da ab bis zum Punkte O_1 einer horizontalen Linie nähert, so daß also verhältnismäßig geringen Änderungen der Dampfspannung große Änderungen des Wassergehaltes entsprechen. Gleichzeitig tritt die Erscheinung auf, daß das Hydrogel, welches während des Verlaufes der Entwässerung in allen Teilen klar und wasserhell geblieben war, eben im Punkte O anfängt sich zu trüben, zunächst blau zu opalisieren, dann weiß mit Porzellanglanz, endlich opakweiß (kreideweiß) ohne Glanz zu werden. Nach dem Vorschlage VAN BEMMELENs wird dieser für das Gel so charakteristische Punkt als „Umschlag“ bezeichnet. Erreicht die Isotherme den Punkt O_1, so tritt der umgekehrte Vorgang ein: die Trübung verschwindet allmählich, das Gel wird wieder porzellanartig, dann schwach opalisierend und endlich glashell.

Versucht man, von einem Punkte des Isothermenteiles OO_1 das Hydrosol wiederzuwässern, so zeigt es sich, daß die Kurve nicht zurück durchlaufen



Figur 18.

wird, die Änderung also ebenfalls nicht umkehrbar ist. Es muß daher im Verlaufe von OO_1 eine weitere Modifikation des Gels stattgefunden haben, die bei der Wiederwässerung noch nachwirkt. Setzt man das Gel in irgend einem Punkte zwischen OO_1 höheren Dampfspannungen aus, so verläuft die Wiederwässerung im Sinne der in Figur 18 angegebenen Kurve h.

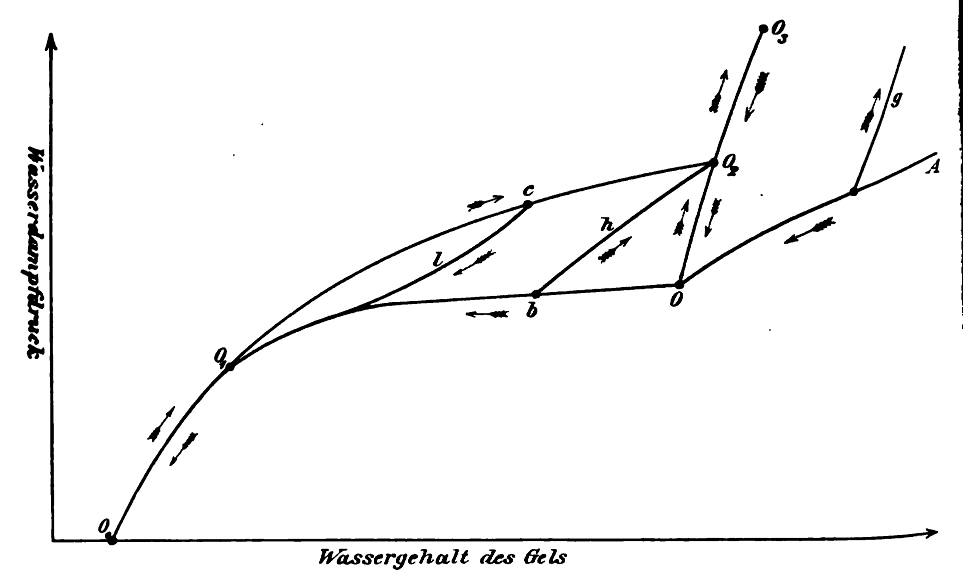
Wird hierauf die Entwässerung des Gels über den Punkt O_1 fortgesetzt, so erhält die Isotherme eine stärkere Krümmung und verläuft dann weiter bis zur vollständigen Entwässerung annähernd in gerader Richtung. Zu bemerken ist, daß die Lage des Isothermenteiles $O_1 O_0$ vom Umschlagspunkt O abhängt; bei je höherem Drucke dieser eintritt, umso länger wird der Kurventeil $O_1 O_0$. Die schematische Kurve K, welche in Figur 18 verzeichnet ist, deutet z. B. den Verlauf der Isotherme eines Gels an, bei dem der Umschlagspunkt schon zwischen 9 und 10 mm Dampfspannung erreicht wurde.

Der Kurventeil $O_1 O_0$ ist zum Unterschied von den beiden anderen Teilen der Isotherme umkehrbar, bei der Wiederwässerung durchläuft also die Isotherme von jedem Punkte aus wieder die Kurve bis O_1. (In der Figur ist die Umkehrbarkeit durch die beiden Pfeile $\rightleftarrows$ angedeutet.)

Vom Punkte O_0 aus, also dem über konzentrierter Schwefelsäure entwässerten Gel mit etwa $0{\cdot}2\,H_2O$, soll nun der Vorgang der **Wiederwässerung** verfolgt werden. Die Isotherme für diesen Prozeß ist $O_0 O_1 O_2 O_3$ in Figur 18 und setzt sich wieder aus drei Teilen, den stärker aufsteigenden Kurventeilen $O_0 O_1$ und $O_2 O_3$ sowie dem dazwischenliegenden flacheren $O_1 O_2$ zusammen. Die

Strecke $O_0 O_1$ fällt, wie schon aus dem früher Gesagten hervorgeht, vollständig mit $O_1 O_0$ der Entwässerung zusammen. Vom Punkte O_1 aus entfernt sich die Kurve mit einem ganz graduellen Übergang von der Entwässerungskurve und setzt sich bis zu einem Punkte O_2, wo der Wassergehalt nur $\pm 0 \cdot 2\ H_2O$ höher ist, als beim Umschlagpunkte O, wobei der Druck 2—3 mm höher ist, fort. Es zeigt sich also eine gewisse Abhängigkeit des Verlaufes der Wiederwässerung von der Lage des Umschlagpunktes O, gleichzeitig eine Übereinstimmung der Isothermenteile OO_1 mit $O_1 O_2$, welche sich auch durch Auftreten einer Trübung des Gels im Verlaufe von $O_1 O_2$ und Verschwinden derselben bei O_2 äußert. Das Kurvenstück $O_2 O_3$ endlich entspricht vollständig den durch Wiederwässerung im Verlaufe von AO entstehenden Kurven g, g_1, es wird bei ansteigendem Druck nur wenig Wasser aufgenommen, das sehr lose gebunden ist.

Bezüglich der Umkehrbarkeit der Änderungen während der Wiederwässerung wurden die folgenden Tatsachen beobachtet. Der Kurventeil $O_0 O_1$



Figur 19.

Schematische Isotherme des Hydrogels der Kieselsäure bei 15°.

ist, wie schon aus dem früher Gesagten hervorgeht, in jedem Punkte völlig umkehrbar. Die Kurve $O_1 O_2$ kann hingegen nicht in entgegengesetzter Richtung durchlaufen werden; wird von einem Punkte derselben ausgehend das Gel wieder entwässert, so entsteht eine Kurve, die nach O_1 zurückführt, wobei das letzte Stück so ziemlich in den Lauf der Kurve OO_1 fällt. Derartige Zwischenkurven sind in der Figur 18 als l, l_1 verzeichnet. Der Kurventeil $O_2 O_3$ ist endlich annähernd umkehrbar, was deutlicher aus der schematischen Figur 19 zu erkennen ist, welche den allgemeinen Verlauf und die Umkehrbarkeitsverhältnisse der gesamten, experimentell ermittelten Isotherme veranschaulicht.

Es ist schließlich noch der Vorgang der **Wiederentwässerung** des bis zu einem Dampfdruck von 12,7 mm wiedergewässerten Hydrogels (von Punkt O_3 der Figur 18 ausgehend) zu beschreiben. Sie verläuft längs der Kurven $O_3 O O_1 O_0$, wobei $O_3 O$ anfangs annähernd mit $O_2 O_3$ zusammenfällt, darauf tritt bei O derselbe Umschlag ein, wie er bei der ersten Entwässerung beschrieben wurde und der weitere Verlauf des Vorganges ist nun ebenso, wie bei der ersten Ent-

sserung. Von O_0 aus kann also über $O_1 O_2 O_3$, dann über O und O_1 der ıze Kreislauf wiederholt in derselben Weise durchgemacht werden, und tat- :hlich hat VAN BEMMELEN einen derartigen Kreislauf beim gleichen Gel sogar :rmal experimentell verfolgt.

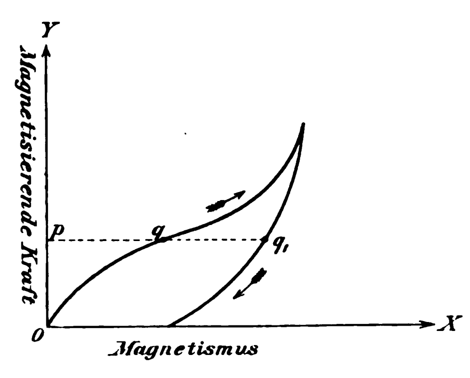
Für die Umkehrbarkeit der Teile des eben besprochenen Vorganges läßt :h bereits aus den bisherigen Angaben schließen, daß $O_3 O$ vollständig umkehr- ır ist, während auf dem Kurvenstück OO_1 die Änderung nicht rückgängig :macht werden kann, indem bei der Wiederwässerung in irgend einem Punkte eses Prozesses eine Kurve h sich verfolgen läßt, die annähernd geradlinig ver- uft und in O_2 endet.

Werden alle Vorgänge im Zusammenhange betrachtet, so lassen sich nun ı Hand der schematischen Kurven in Figur 19 die folgenden Ergebnisse erkennen. ie Entwässerung von A bis O ist überhaupt nicht umkehrbar, die Gleich- :wichtszustände auf diesem Kurventeil sind überhaupt nur einmal zu erreichen. ei O gelangt das Gel in einen stationäreren Zustand, der wohl eine Umkehrung eiterer Zustandsänderungen gestattet, jedoch nicht geradeswegs, sondern auf inem Umweg. Die Isotherme der Entwässerung verläuft längs OO_1, eine 'iederwässerung von irgend einem Punkt b (in Figur 18) führt nach O_2, die eitere Entwässerung wieder nach O zurück. Im dritten Stadium (Kurve $O_1 O_0$) t das Gel noch stabiler geworden, die Vorgänge sind ohne Umweg umkehrbar.

Die Wiederwässerung wird im Verlaufe der Isotherme $O_1 O_2$ wieder weniger ationär, nur auf einem Umweg umkehrbar, indem die Wiederwässerung ɔn irgend einem Punkte c längs einer Kurve l verläuft, die nach O_1 führt. rst auf $O_2 O_3$ wird die Wiederwässerung wieder ohne weiteres umkehrbar.

Der Kreislauf der Ent-, Wieder- und Wiederentwässerung läßt sich nur ı der Richtung $OO_1 O_2 O$ durchlaufen, auch wenn man von O_1 oder O_2 ısgeht. Fängt die Wiederwässerung von irgend einem Punkte b auf der urve OO_1, die Entwässerung von einem Punkte c der Kurve $O_1 O_2$ an, so er- bt sich ein kleinerer Kreislauf, der jedoch ebenfalls nur in einer einzigen ichtung durchlaufen werden kann.

Diese Erscheinungen haben eine gewisse Ähnlichkeit mit der sogen. ·ysteresis beim Magnetisieren und Entmagnetisieren des Eisens. Wird die agnetische Kraft auf der y-Achse, ɜr erhaltene Magnetismus auf der ·Achse aufgetragen (vgl. Figur 20), ' hat, wenn beim Magnetisieren $= Op$, $x = pq$ ist, beim Entmag- :tisieren x für denselben Wert von einen höheren Wert pq_1. Die agnetisierungs- und Entmagneti- :rungskurven können, wie die eben sprochenen Isothermen des Hydro- ls der Kieselsäure, nur in einer ızigen Richtung durchlaufen werden. ıch dem Vorgange VAN BEMMELENS :rden daher auch derartige Nach- rkungen der früher durchlaufenen stände, die sich im Zurückbleiben s Gehaltes hinter den Änderungen des Druckes beim Hydrogel äußern, als ysteresis bezeichnet.



Figur 20.

Die Hysteresis äußert sich in einer Reihe merkwürdiger Vorgänge, die N BEMMELEN ausführlich untersucht hat. So konnte dieser Forscher zwei Gele stimmter Beschaffenheit in einem geschlossenen Raum nebeneinander stellen, . denen Wasser von dem wasserärmeren nach dem wasserreicheren

Gel überging, bis sie gleiche Dampfspannung erreicht hatten. Dieser Fall konnte theoretisch vorausgesehen werden und fand durch das Experiment vollste Bestätigung.

Es bleibt nun noch die Frage, wie die Erscheinung des „Umschlags" zu erklären ist und welche Umstände den Eintritt des Umschlags und damit den ganzen Verlauf der Isotherme eines Hydrogels beeinflussen. Es mag hier erwähnt werden, daß bereits D. BREWSTER[1] beobachtete, daß die Stelle eines Tabaschirstückchens, auf welche man etwas Wasser brachte, weiß und undurchsichtig wurde. O. MASCHKE[2] fand beim Befeuchten von lufttrockener Kieselsäuregallerte mit Wasser, Alkohol, Äther usw., daß sie in bestimmten Stadien porzellanartig weiß wird, worauf sie jedoch bei weiterem Austrocknen ihr früheres Aussehen vollständig wiedererlangt. Er fand, daß das Weißwerden bei einem Wassergehalt von etwa 44 % eintritt.

BREWSTER erklärte nun den Eintritt des Umschlages als rein physikalische Erscheinung, hervorgerufen durch die Existenz zahlloser feiner Hohlräume im Tabaschir und den sehr geringen Brechungskoeffizienten der lufttrockenen Tabaschirsubstanz, der von dem der Luft nur wenig verschieden ist. Beim Benetzen sollen sich an die dünnen Porenwände Wasserschichten anlagern, wodurch infolge des Unterschiedes der Brechungsexponenten von Luft und Wasser die Masse undurchsichtig werden soll.

VAN BEMMELEN gibt in seiner mehrfach zitierten Abhandlung folgende Erklärung für die Erscheinung des Umschlages: Vom Punkte O (Figur 18 und 19) an findet eine Umwälzung im Bau des schon ziemlich festen Gels statt, indem eine neue Koagulation stattfindet. Die Kolloidteilchen ziehen sich von da ab fester zusammen und gehen in einen festeren Zustand über, werden dichter und erhalten dadurch ein kleineres Volum. Es müssen also Hohlräume entstehen, die teilweise mit Wasser, teilweise mit Luft gefüllt sind, wodurch nun die Trübung auftritt. Bei fortschreitender Entwässerung nähern sich die Kolloidteilchen wieder, so daß die leeren Räume verschwinden und das Gel in O_1 wieder optisch homogen wird.

O. BÜTSCHLI[3] fand ferner, daß im Moment des Umschlages eine mikroskopisch sichtbare feinwabige Struktur auftritt, die beim späteren Glasigwerden wieder verschwindet. Auf Grund dieser Beobachtung und anderweitiger theoretischer Erwägung stellte er[4] für die Umschlagserscheinung die Theorie auf, daß sie auf der Entstehung von Luftbläschen im Gel beruht, welche beim Austrocknen in den Waben auftreten und bei einer gewissen Größe optisch wirksam werden. Bei einer gewissen Dünne der Gerüstwände und der darauf befindlichen Wasserschichten nimmt jedoch ihre Sichtbarkeit ab und erlischt schließlich ganz. Die Erscheinung hängt also mit der ungemeinen Dünne der Hohlraumwände, welche nach der Berechnung unter 0,2 μ bleibt, zusammen. Werden die Wände durch weitere Austrocknung noch dünner, so erscheint die Masse trotz ihrer inhomogenen Natur und Hohlraumbildung homogen und glasig durchsichtig. BÜTSCHLI teilt daher die Ansicht VAN BEMMELENS, daß beim Umschlag eine Art neuer Koagulation oder Spaltung der Gelsubstanz in zwei verschieden wasserhaltige Bestandteile eintrete, nicht und bestreitet die Annahme, daß das Auftreten der Durchsichtigkeit nach dem Umschlage durch Verschwinden der leeren Räume im Gewebe zu erklären sei. Es zeigt sich nämlich, daß ein wieder durchsichtig ge-

---

[1] Philos. Trans. Roy. Soc. London. **2.** 263. 1819; Edinburgh Journ. of science. 1828. 285. — [2] Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. 1855. 438; Ann. **221.** 549—578; **222.** 90—110. 1872. — [3] Verh. d. nat.-med. Ver. Heidelberg. N. F. **5.** 230—292. 1894. — [4] „Untersuchungen über die Mikrostruktur künstlicher und natürlicher Kieselsäuregallerten". Heidelberg. 1900. p. 304 ff.

rdenes Gel beim Eintauchen in Wasser viel mehr Luft austreten läßt, als ein ıbes, übrigens beim fortgesetzten Entwässern an Volum nicht abnimmt,[1] was ch der Erklärung VAN BEMMELENS der Fall sein müßte.

Die Umstände, welche das Auftreten des Umschlages bei verschiedenem 'assergehalt und Druck beeinflussen, wurden von VAN BEMMELEN in ausführ-:her Weise untersucht. Es kommen hier folgende Wirkungen in Betracht: 1. die eitwirkung, 2. der Gang der Entwässerung, 3. die Bereitungsweise, die Temperatur.

Die Zeitwirkung äußert sich beim nicht entwässerten Gel so, daß bei ngerer Zeitdauer der Umschlagspunkt bei höherem Wassergehalte eintritt. Das ilweise entwässerte Hydrogel zeigt eine mit der Zeit fortschreitende Verschiebung :s Umschlagspunktes nach dem Gebiete der niedrigen Dampfdrucke, eine ähn-:he Wirkung übt die Zeit auf gänzlich entwässerte Gele aus.

Hinsichtlich der Einwirkung des Ganges der Entwässerung wurde be-ɔachtet, daß die schnellere Entwässerung das Auftreten des Umschlagspunktes ıer verzögert als befördert.

Die Art der Bereitung des Gels, insbesondere die Konzentration der ösung, aus der es ausgeschieden wurde, sowie sein Alter, beeinflussen in noch ıbekannter Art den Eintritt des Umschlages.

Die Erhitzung ist eine Beschleunigung der Zeitwirkung, der Umschlags-ınkt verschiebt sich also bei der Einwirkung höherer Temperaturen nach der :ite des geringeren Wassergehalts. Wie in einer späteren Abhandlung[2] gezeigt urde, nimmt durch das Erhitzen das Absorptionsvermögen ab und geht endlich ıllig verloren, was auf das Verschwinden der Hohlräume bei der Erhitzung zu-ıckzuführen sein soll. BÜTSCHLI[3] fand hingegen, daß beim Glühen die Hohlräume :ineswegs verschwinden, sondern im Gegenteil deutlicher werden und sich zu ıregelmäßige Sphärolithen anordnen, wodurch auf einen tiefergehenden Um-andlungsprozeß geschlossen werden kann, dessen eigentliche Natur noch unbe-ınnt ist. Ähnliche sphärolitische Gebilde wurden mikroskopisch in natürlich ›rkommenden Opalen nachgewiesen. VAN BEMMELEN[4] bestimmte das spezi-ische Gewicht der Substanz, welche im Hydrogel der Kieselsäure die Wände :s Gewebes bildet, zu ungefähr 2,5—3,0, andererseits jenes der geglühten Gel-ıbstanz zu 2,2, woraus folgt, daß beim Glühen keine Erhöhung des spezifischen ewichts eintritt. Es scheint sich demnach beim Glühen das ganze Gewebe :rart zusammenzuziehen, daß die Hohlräume allmählich verschwinden, wobei ch die Struktur in der von BÜTSCHLI festgestellten Weise ändert und Hohl-.ume in geringer Zahl bestehen bleiben können, jedoch durch die undurchdring-:h gewordenen Wände des Gewebes vom weiteren Wasserzutritt abgeschlossen eiben.

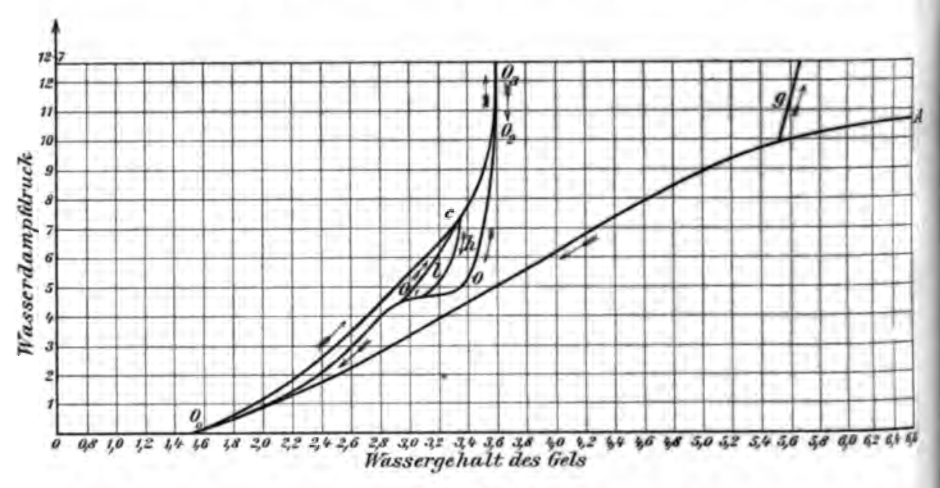
Faßt man die Ergebnisse dieser ausgedehnten Untersuchungen zusammen, zeigt es sich, daß die beim graduellen Entwässern gefällter Kielsäurehydrogele ıftretenden Zwischenstufen keineswegs bestimmten chemischen Formeln, so bestimmten „Kieselsäuren" entsprechen, sondern nur mehr oder weniger bile kolloidale Komplexe von $SiO_2 \cdot n\, H_2O$ sind, deren Wassergehalt nur n physikalischen und anderen äußeren Umständen abhängt. Gegenüber diesen gebnissen scheinen z. B. die theoretischen Voraussetzungen der neueren Arbeiten n G. TSCHERMAK,[5] wonach angeblich durch Zersetzung von Silikaten mit Salz-ıre verschiedene Kieselsäuren entstehen (es werden deren fünf: Orthokiesel-ıre, Metakieselsäure, Leucitsäure, Granatsäure, Albitsäure, beschrieben), noch glich zu sein.

---

[1] Dies bestätigte VAN BEMMELEN, Z. anorg. Ch. **18**. p. 111. 1898. — [2] J. M. VAN MMELEN, Z. anorg. Ch. **18**. 98—146. 1898. — [3] „Untersuchungen über die Mikrostruktur". 335 ff. — [4] Z. anorg. Ch. **30**. 265—279. 1902. — [5] Z. phys. Ch. **53**. 349—367. 1905.

Entwässerung des Eisenoxydhydrogels.

In derselben Weise wie es eben für die kolloidale Kieselsäure beschrieben wurde, bestimmte VAN BEMMELEN[1] die Isotherme des kolloidalen Eisenoxyds bei 15°. Es zeigt sich, daß auch hier, wie bei allen Gelen, der Wassergehalt kontinuierlich mit der Dampfspannung abnimmt, doch hält das Ferrihydroxydgel das Wasser stärker absorbiert als das Hydrogel der Kieselsäure. Figur 21 veranschaulicht z. B. die Isothermen eines aus verdünnter Eisenchloridlösung gefällten,



Figur 21.

frischen Hydrogels; nach dem Verlaufe dieser Kurven lassen sich folgende Beziehungen erkennen. Die Entwässerungskurve ist AOO_0; auf AO ist der Entwässerungsprozeß nicht umkehrbar, O ist jedoch kein eigentlicher Umschlagspunkt wie bei der Kieselsäure, die Kurve verändert ihre Richtung nicht, wird aber von O an (bei $\pm$ 3,5 H_2O und einer Dampfspannung von 4—5 mm) bis O_0 umkehrbar, so daß jede Wiederwässerung auf dem Kurventeil OO_0 nach O zurückführt.

Die Wiederwässerungskurve von O_0 an verläuft über O_2 nach O_3; sie ist nicht umkehrbar, eine Wiederentwässerung von irgend einem Punkte c aus entspricht einer neuen Isotherme h. Das Kurvenstück O_2O_3 ist umkehrbar.

Die Wiederentwässerungskurve $O_3O_2O_1O_0$ ist jener der Kieselsäure ähnlich. In der Nähe des Punktes O nimmt sie annähernd horizontale Richtung an und krümmt sich erst wieder bei O_1. Eine Wiederwässerung von irgend einem Punkte aus verläuft gemäß einer Zwischenkurve l.

Die Verhältnisse liegen also ganz ähnlich wie bei der Kieselsäure, auch die Erscheinungen der Hysteresis, des Einflusses der Bereitungsweise, der Zeit und Temperatur äußern sich in ganz analoger Weise.

Es ist dadurch bewiesen, daß auch das Ferrioxyd im allgemeinen keine wirklichen Hydrate, sondern nur variable Absorptionsverbindungen mit Wasser bildet. Die vielfachen Literaturangaben über verschiedene, bestimmt zusammengesetzte Eisenoxydhydrate[2], sowie auch die neueren Arbeiten von W. SPRING,[3] wonach sich durch Ausfällen von Ferrichlorid mit Ammoniak und Trocknen des

[1] Z. anorg. Ch. **20.** 185—211. 1899. — [2] Vgl. hierüber z. B. DAMMER, Handbuch der anorganischen Chemie. **3.** p. 202. — [3] Rec. trav. chim. Pays-Bas. **17.** 222. 1898.

ierschlages ein definiertes Hydrat der Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot 4H_2O$ bilden , sind daher mit den Eigenschaften der Kolloide unvereinbar.

Indes müssen hier die Ergebnisse der Untersuchung von O. RUFF[1] erwähnt den, nach welchen das rote, kolloidale Eisenoxydhydrat unter hohem Druck itiv rasch in wirkliche, stabile Oxydhydrate überzugehen vermag. Solche kliche Hydrate sind Göthit und Brauneisenstein; letzterer stellt eine orphe, gelbe Modifikation dar, deren Wassergehalt, zum Unterschied von den tabilen Modifikationen des kolloidalen Eisenhydroxydgels, selbst bei Temperaturen ı 40—70° kaum beeinflußt wird.

Neuerdings hat VAN BEMMELEN[2] gezeigt, daß auch die verschiedenen Modiitionen der Zirkonsäure (Metazirkonsäure) nur kontinuierliche Übergänge des loidalen Hydrogels von ZrO_2, also Absorptionsverbindungen von variabler Zunmensetzung sind.

Wie schon an anderer Stelle erwähnt wurde, hatte VAN BEMMELEN seinen schauungen zunächst die hypothetische Annahme eines Micellengewebes in den 'drogelen zugrunde gelegt, nahm jedoch später[3] auf Grund der Arbeiten TSCHLIS das Bestehen einer wabigen Mikrostruktur (vgl. p. 89) an, in welcher Ursache der meisten Eigentümlichkeiten des Kolloidalzustandes zu suchen wäre.

Aus allen diesen Arbeiten geht hervor, daß das Wasser in den Kolloiden ht chemisch nach bestimmten Proportionen, sondern als Absorptionsverıdung gebunden ist, deren Zusammensetzung kontinuierlich von der mperatur, der Dampfspannung und dem molekularen Bau des Kolls — (der je nach Bereitung, Alter usw. verschieden ist) — abhängt. Die ssigkeit, welche das Kolloidgewebe einschließt, läßt sich nur teilweise aussen, verdampft jedoch durch Verminderung des Dampfdruckes stetig, wobei Gang der Entwässerung durch eine Isotherme von charakteristischem Verlauf zustellen ist.

c) Die Adsorption von Stoffen aus Lösungen durch Hydrogele.

Die meisten Gele besitzen in hervorragender Weise die Fähigkeit, aus ıungen die gelöste Substanz zu adsorbieren. Wie z. B. A. FAMINTZIN[4] fand, ımt eine Membran von Kieselsäure Fuchsin mit Begierde auf, dieser Farbstoff t sich sodann durch Auswaschen nicht wieder völlig entfernen. Das Verhalten Eiweißkörper, bei der Koagulation andere in Lösung befindliche Stoffe miteißen, ist bekannt und verursacht bei den Versuchen zur Reindarstellung von reißstoffen große Schwierigkeiten. Die Adsorption von Farbstoffen aus ihren ıungen wird in der Mikroskopie vielfach zur Tinktion der Gewebe und beımter Zellpartien verwendet.

Anorganische Niederschläge kolloidaler Natur adsorbieren ferner mit großer ergie Salze aus Lösungen, so daß es bekanntlich auch durch langes Ausichen nicht gelingt, gewisse Niederschläge völlig rein zu erhalten.

Diese Vorgänge sind jenen der Adsorption durch amorphe Stoffe mit großer erfläche ähnlich, und es ist naheliegend, in Anbetracht der zelligen Mikroktur der Gele, welche eine große Oberflächenentwickelung bedingt, dieselben reine Adsorptionsprozesse, also mechanische Verdichtungen der gelösten Subız an Oberflächen, zu betrachten. Indessen deuten nach der Auffassung VAN IMELENS zahlreiche Umstände darauf hin, daß bei manchen Gelen eine voll-

[1] Ber. **34.** 3417—3430. 1902. — [2] Z. anorg. Ch. **49.** 125—147. 1906. — [3] Z. anorg. **18.** 14—36. 1898. — [4] Bull. Ac. Petersb. **29.** 214—215. 1884.

ständige, homogene Durchdringung der Moleküle des absorbierenden und jener des absorbierten Stoffes, eine Absorption im engern Sinne, stattfindet. Diese kennzeichnet sich manchmal durch das Auftreten chemischer Prozesse, von Zersetzungen und Substitutionen, es bilden sich gewissermaßen Verbindungen des betreffenden Gels mit geringen Mengen des adsorbierten Stoffes oder seiner Bestandteile, die allerdings nicht wie wirkliche chemische Verbindungen nach konstantem Molekularverhältnisse zusammengesetzt sind, sondern als Absorptionsverbindungen keiner chemischen Formel entsprechen und eine Zusammensetzung zeigen, die in komplizierter Weise von verschiedenen näher zu erörternden Umständen abhängt.

Es ist jedoch zweifellos, daß der adsorbierte Stoff hauptsächlich durch Verdichtung auf den Gewebewänden des Gels zurückgehalten wird, so daß bei kolloidalen Gelen Ad- und Absorptionsvorgänge sich vollziehen können. Da es vorläufig unmöglich ist, diese beiden Vorgänge in ihrer Wirkung zu trennen, bezeichnet das Wort Absorption in den Forschungen VAN BEMMELENS die Summe der absorbierenden Wirkungen, welche ein Gel ausübt.

Derselbe Forscher hat in einer Reihe ausführlicher Experimentaluntersuchungen die Erkenntnis der Adsorptionsvorgänge durch kolloidale Gele wesentlich erweitert; die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeiten sind im folgenden kurz wiedergegeben.

Die hierauf bezüglichen Forschungen nahmen von Arbeiten über das Absorptionsvermögen der Ackererde[1] ihren Ausgang. Es zeigte sich zunächst, daß die Ackererde ihre absorbierende Wirkung auf Salzlösungen der Alkalien und alkalischen Erden ihrem Gehalte an basischen (zeolithischen) in Salzsäure löslichen Silikaten verdankt, welche CaO, MgO, Na_2O, K_2O enthalten. Diese Oxyde werden mit jenen der Salzlösung ausgewechselt. Durch Auskochen der Erde mit Salzsäure, wobei eine Zersetzung der basischen Silikate stattfindet, wird das Absorptionsvermögen für Alkalisalze vernichtet, doch absorbiert die so veränderte (kieselsäurehaltige) Substanz Alkalihydroxyde- und Carbonate, ebenso gewisse Alkalisalze schwacher Säuren (CO_3, PO_4, B_2O_7). Aus diesen ganz bestimmten Wirkungen der Ackererde scheint hervorzugehen, daß der Absorptionsvorgang in diesen Fällen kein mechanischer ist, sondern chemischen Reaktionen, der Bildung von eigenartigen Verbindungen der Kieselsäure zuzuschreiben ist.

Genauere Vorstellungen ergab die Untersuchung der Absorptionswirkung verschiedener fester Oxydhydrate.[2] Das Hydrogel der Kieselsäure absorbiert Alkalien, Chloride, Sulfate und Nitrate des K und Na, ebenso Mineralsäuren aus wässeriger Lösung, wobei aus diesen Lösungen so viel gebunden wird, als dem im Gel gebundenen Wasser und der Konzentration annähernd entspricht, so daß das Wasser des Gels gewissermaßen die gelöste Substanz mit dem Lösungswasser teilt. Bei der Absorption können chemische Zersetzungen eintreten, indem bei Salzen schwacher Säuren nur die Base gebunden wird; oder es vollziehen sich chemische Substitutionen, indem z. B. ein Gel, welches Kalk absorbiert hatte, bei Berührung mit einer Alkalisalzlösung einen Teil des Kalkes gegen Alkali auswechselt. Es können ferner ganz bestimmte Verhältnisse eintreten, unter denen die Adsorptionsverbindung von Kieselsäuregel und Alkali in die wirkliche Verbindung $SiO_2 \cdot Na_2O \cdot 3\,H_2O$ übergeht.

Andere Hydrogele (so z. B. jene der Metazinnsäure, Zinnsäure und des Mangandioxydhydrats) zeigen in bezug auf gewisse gelöste Stoffe weit intensivere Absorptionswirkung als Kieselsäure. Auch die übrigen Erscheinungen, welche bei der Absorption auftreten, zeigen sich bei diesen Kolloiden in erhöhtem Maße,

[1] Landw. Vers. Stat. 31. 135—191. 1878; 33. 265—303. 1878. — [2] J. pr. Chem. (2) 23. 324—349, 370—395. 1880.

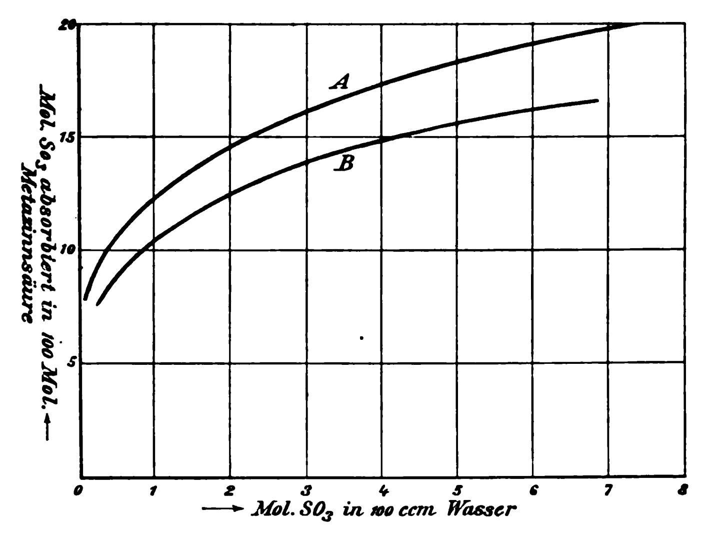
ıg z. B. das Hydrogel des Mangandioxyds nicht bloß die Salze schwächerer sondern sogar KCl, KNO_3 und K_2SO_4 in wässeriger Lösung so zu zersetzen, Lösung freie Säure enthält.

ie eben erörterten Tatsachen lassen nun den Schluß zu, daß es insbe- die kolloidalen Bestandteile des Ackerbodens sind, welche seine absor- n Wirkungen verursachen, also die Humussubstanzen, das kolloidale rd, die kolloidale Kieselsäure und die amorphen zeolithischen Silikate.[1]

er Vorgang der Adsorption durch Gele läßt sich (ähnlich wie die Ad- in Lösungen durch pulverige feste Körper, vgl. p. 113) auf Grund der bisher n und einer Reihe weiterer Versuche als Verteilung eines gelösten Stoffes der Gelsubstanz und der flüssigen Lösung, also eine umkehrbare Reak- einem heterogenen System betrachten, welche der Verteilung einer lös- ubstanz zwischen zwei flüssigen Schichten vergleichbar ist.[2] Bezeichnet Konzentration des Kolloids (C_1) die Zahl der Moleküle Substanz, welche Molekülen Kolloid gelöst sind, andererseits als Konzentration der Lösung Zahl der Moleküle Substanz, die in 100 Molekülen Wasser gelöst sind, ht die Beziehung

$$\frac{C_1}{C_2} = F(k) \quad ,$$

nicht konstant ist, sondern nach einer gewissen Funktion mit der Kon- n abnimmt, außerdem in komplizierter Weise von verschiedenen Fak- hängt, deren Einfluß weiter unten erörtert werden soll. Man kann



Figur 22.

ptionsisotherme von Metazinnsäure bezüglich Schwefelsäure (nach VAN BEMMELEN). r Metazinnsäure lufttrocken; B = für Metazinnsäure bei gelinder Wärme getrocknet.

ı den Verlauf jedes Absorptionsvorganges graphisch darstellen, indem man erimentell ermittelten Werte für C_1 und C_2 in einem rechtwinkligen atensystem verzeichnet. Trägt man die C_1-werte als Ordinaten, jene von C_2 issen auf, so ergeben sich im allgemeinen Kurven, die anfangs stark ge- sind, später jedoch flacher und allmählich horizontal werden (vgl. Figur 22).

andw. Vers. Stat. **35.** 69—136. 1888. — [2] J. M. VAN BEMMELEN, Landw. Vers. 69—136. 1888; Z. anorg. Ch. **23.** 111—125, 321—372. 1900.

Ein Vergleich dieser Kurven mit jenen, welche den quantitativen Verlauf der Adsorption organischer Säuren durch Kohle kennzeichnen (Figur 17 auf p. 117) läßt eine weitgehende Analogie dieser Vorgänge erkennen.

Der eben gekennzeichnete Verlauf der Adsorptionskurve stimmt übrigens auch, wie VAN BEMMELEN annimmt, mit der theoretischen Vorstellung über den Mechanismus des Adsorptionsverlaufes durch kolloidale Gele überein. Kommt nämlich die gelöste Substanz mit dem absorbierenden Gewebe in Berührung, so werden die obenliegenden Schichten, wo die Anziehung am höchsten ist, sich zuerst sättigen, nachher allmählich die weitergelegenen Schichten, wobei die Anziehung schwächer ist, so daß aus diesem Grunde die Geschwindigkeit graduell abnimmt. Ein weiterer Grund für die Abnahme der Adsorptionsgeschwindigkeit könnte in der Abnahme der Lösungskonzentration liegen. Nur in ganz bestimmten Fällen, besonders bei Kolloiden mit schwachem Absorptionsvermögen (Kieselsäure, Ackererde auf Salzlösungen) nähert sich die Kurve einer Geraden $\frac{C_1}{C_2}$, ist also dann annähernd konstant, die Verteilung erfolgt, nach Maßgabe des HENRYschen Gesetzes (vgl. hierzu die Arbeit von G. C. SCHMIDT, p. 114).

In welcher Weise jedoch die bei kolloidalen Gelen auftretenden bereits besprochenen chemischen- und Absorptionsnebenwirkungen den reinen Adsorptionsvorgang beeinflussen, ist theoretisch bisher nicht klargestellt.

Nur für den Faktor k der obigen Gleichung $\frac{C_1}{C_2} = f(k)$ ließen sich auf Grund experimenteller Forschungen VAN BEMMELENS einige Schlüsse ziehen.

Es wurde bereits an früherer Stelle (p. 131) hervorgehoben, daß der Adsorptionsquotient k von verschiedenen Umständen abhängig sei; die wichtigsten für den Gang der Adsorption wesentlichen Einflüsse sind nun folgende: die Art und der Bau des Kolloids, die Art des gelösten Stoffes, die Temperatur; ferner die Art des Lösungsmittels und der Zustand der Moleküle des gelösten Stoffes.

Die Abhängigkeit des Adsorptionsvorganges von der Art des Kolloids kennzeichnet sich dadurch, daß bei gleicher Substanz jede Modifikation der Struktur des Gelgewebes das Adsorptionsvermögen für gelöste Stoffe und daher die Zusammensetzung der entstehenden Adsorptionsverbindung abändert. So zeigt Figur 22 (p. 131) die Adsorptionskurven für dieselbe Metazinnsäure, welche aus Zinn mittels Salpetersäure bereitet wurde bezüglich Schwefelsäurelösungen; die Kurve A ergab sich für lufttrockene Metazinnsäure, B für eine solche, die bei gelinder Wärme getrocknet war. Als Ursachen von Änderungen des Gelgewebebaues sind insbesondere Alter des Gels (säkuläre molekulare Umsetzung), Erhitzung und Einwirkung anderer Stoffe — deren Natur an sich wieder eine wesentliche Rolle spielt — anzusehen.

Die Natur des gelösten Stoffes spielt insofern eine Rolle, als die Intensität der Adsorption wesentlich von seiner chemischen Zusammensetzung abhängt. Sie ist dann am größten, wenn Hydrogel und adsorbierte Substanz befähigt sind, auch zu chemischen Verbindungen zusammenzutreten, so daß die Adsorption gewissermaßen als Vorläufer der chemischen Verbindung auftritt. Das Hydrogel der Kieselsäure adsorbiert also besonders stark Alkalien und Kalk, weniger die starken Säuren: jenes der Zinnsäure adsorbiert hingegen mit großer Intensität freie Salzsäure und Schwefelsäure.

Die Rolle der anderen angegebenen Einflüsse wurde zwar in einzelnen Fällen sicher festgestellt, doch fehlt vorderhand eine systematische Kenntnis dieser Vorgänge.

Ein Verlust des Adsorptionsvermögens der Gele tritt dann ein, wenn sie durch Erhitzung oder andere Wirkungen ihre Struktur so vollständig verändern, daß sie dicht werden und keinerlei Hohlräume aufweisen oder wenn sie in wahre

ristallinische Hydrate übergehen. Das Hydrogel des Aliminumhydroxyds zeigt zum Beispiel ziemlich intensive Adsorption für K_2SO_4; wird es jedoch durch Lösen in Alkali und langsame Einwirkung von Kohlensäure in das chemische Hydrat $Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ verwandelt, so absorbiert es gar kein K_2SO_4 mehr.

Gewisse Erscheinungen, welche bei der Koagulation kolloidaler Lösungen auftreten, lassen sich nun vom Standpunkte der Adsorptionstheorie VAN BEMMELENS befriedigend erklären. So hatte R. WARRINGTON [1] die Beobachtung gemacht, daß die Hydrogele von Fe_2O_3 und Al_2O_3 aus Lösungen von Ammonsalzen etwas Säure absorbieren und Ammoniak freimachen, ferner fanden S. E. LINDER und H. PICTON [2], daß bei der Koagulation von Arsensulfidhydrosol durch Bariumchlorid etwas Barium adsorbiert wurde, wobei Salzsäure freiblieb und auch W. R. WHITNEY und J. E. OBER sowie J. BILLITZER (vgl. p. 51 und 78) haben ähnliche im Verlaufe der Koagulation von kolloidalen Lösungen auftretende Zersetzungsvorgänge beschrieben. Diese Vorgänge sind den schon erwähnten Zersetzungen von Salzen in Lösungen im Verlaufe von Adsorptionsvorgängen analog. Kieselsäure zersetzt Salze schwacher Säuren, indem gewissermaßen Hydrolyse eintritt; aus Lösungen von K_2CO_3 und Na_2CO_3 wird etwas Alkali absorbiert und die äquivalente Menge $KHCO_3$ und $NaHCO_3$ frei, in Lösungen von Na_2HPO_4 wird NaH_2PO_4, in solchen von Natriumborat wird Biborat gebildet. Auch stark konstituierte Salze werden, wie schon erwähnt, durch kolloidales MnO_2 unter Hydrolyse zerlegt, aus K_2SO_4-lösung wird z. B. Kalium intensiv absorbiert und Schwefelsäure frei. — Es muß jedoch bemerkt werden, daß in jüngster Zeit H. FREUNDLICH [3] über die Ursache derartiger Spaltungen im Verlaufe von Adsorptionsvorgängen Vorstellungen entwickelt hat, welche auf die Annahme einer verschieden intensiven Adsorption der einzelnen Ionen von Salzen durch Hydrogele hinausgehen. Die Einzelheiten dieser Hypothese werden weiter unten erörtert.

Besonderes Interesse bieten jene Koagulationsvorgänge, bei denen das ausfallende Hydrogel mit dem ausfällenden Elektrolyten unter Umständen auch wahre chemische Verbindungen zu bilden vermag.[4] Wurde z. B. das Hydrosol des Ferrihydroxyds durch Schwefelsäure koaguliert, so zeigte sich vor dem Beginne der Lösung des Oxydhydrats in der Säure eine Adsorption von Anteilen der Schwefelsäure in unbestimmtem Verhältnisse. Wird ferner das Hydrosol der Kieselsäure durch Barytlösung zur Koagulation gebracht, so adsorbiert das ausfallende Gel Baryt in unbestimmtem Verhältnisse, solange die adsorbierte Menge unter 0,5 Mol auf 1 Mol SiO_2 bleibt. Ist diese Grenze überschritten, so beginnt die Bildung von kristallinischem Bariumsilikat. Durch diese Versuche ist bewiesen, daß auch in jenen Fällen, in welchen unter bestimmten Verhältnissen Kolloid und Elektrolyt in Verbindung treten können, unter bestimmten Grenzen des Elektrolytwertes nur Adsorptionsverbindungen mit deren charakteristischen Kennzeichen, jedoch keinerlei chemische Verbindungen entstehen. Wird daher z. B. durch Dialyse der Lösung eines Schwermetallsalzes — etwa Ferrichlorid — das Hydrosol des betreffenden Hydroxyds hergestellt, so werden die letzten Reste des Elektrolyten mit großer Hartnäckigkeit absorbiert, was auch nach dem früher charakterisierten Verlaufe der Adsorptionskurve zu erwarten ist.

Diese Vorstellungen erlangen ein gewisses Interesse gegenüber den neueren Theorien der kolloidalen Lösungen, nach welchen eine bestimmte Menge von enthaltenem Elektrolyt überhaupt die Stabilität eines Sols vermittelt und finden daher an anderer Stelle weiter Berücksichtigung.

---

[1] J. pr. Chem. (1) **104**. 316—318. 1868. — [2] Journ. Chem. Soc. **61**. 114—136. 1892. — [3] Z. f. Chem. und Ind. d. Koll. **1**. 321—331. 1907. — [4] VAN BEMMELEN, Z. anorg. Chem. **36**. 380—402. 1903.

Dieser Forscher hatte zunächst die Absorption des Wassers in den verschiedenen Hydrogelen und hieran anschließend die Adsorption von Säuren, Basen und Salzen aus ihren Lösungen durch kolloidale Gele und ähnliche Stoffe, sowie die hierbei entstehenden Adsorptionsverbindungen studiert; von diesen Untersuchungen war bereits in den vorhergehenden Abschnitten die Rede.

In der Folge zeigte es sich jedoch, daß der Begriff der Adsorptionsverbindungen sich wesentlich erweitern läßt und nach W. BILTZ [1] für alle Gebilde anwendbar ist, welche durch Vereinigung von festen oder gelösten Kolloiden mit anderen festen oder gelösten Kolloiden, Kristalloiden und Elektrolyten zustande kommen, insofern es sich nicht unzweifelhaft um wahre chemische Verbindungen handelt. Die Ursache der Entstehung von Adsorptionsverbindungen ist in erster Linie im physikalischen Verhalten der Kolloide zu suchen, wobei sich jedoch häufig eine an chemische Reaktionen erinnernde spezifische Wirkung der Kolloide erkennen läßt, so daß BILTZ, um die gleichzeitig wirkenden Ursachen zu bezeichnen, welche diesen Adsorptionsvorgängen zugrunde liegen, eine Zustandsaffinität der Kolloide annimmt.

Es können demnach auch sämtliche gegenseitige Ausfällungen von Kolloiden, sowie die aus gleichgeladenen Solgemischen durch Elektrolyte niedergeschlagenen Gelgemische als Adsorptionsverbindungen bezeichnet werden, was insofern von eminenter Wichtigkeit ist, als sich hierdurch zahlreiche praktisch wichtige Vorgänge von völlig neuen Gesichtspunkten aus erklären lassen.

Die wichtigsten hierauf bezüglichen Forschungsergebnisse sollen nunmehr kurz dargelegt werden.

Anorganische Adsorptionsverbindungen.

In überaus zahlreichen Fällen hat die systematische anorganische Chemie gewisse Komplexe von Stoffen als chemische Verbindungen betrachtet, welche jedoch, wie sich neuerdings herausstellt, gemäß ihrer Entstehung und inkonstanten Zusammensetzung unzweifelhaft nur als Adsorptionsverbindungen angesehen werden müssen.

So bezeichnet R. ZSIGMONDY [2] die verschiedenen als „Zinnsesquioxyd, Zinnsäure, Metazinnsäure" beschriebenen Komplexe als Mischungen der Hydrosole von Zinnsäure und Zinnoxydul in verschiedenen Verhältnissen. J. M. VAN BEMMELEN [3] hält ferner gewisse amorphe Niederschläge, denen irrtümlich chemische Formeln zugeschrieben werden, ebenfalls für derartige Adsorptionsverbindungen, so z. B. das amorphe Schwefelselen (aus seleniger Säure mittels H_2S erhalten), worin S und Se einen kolloidalen Komplex in variabeln Proportionen bilden, ebenso Schwefeltellur, Schwefelgold, Jodschwefel; ferner auch die amorphen Komplexe aus Fe_2O_3 mit FeO, PbO_2 mit PbO, MnO_2 und MnO mit anderen kolloidalen Oxyden, Fe_2O_3 mit Cr_2O_3, welche keinerlei chemische Verbindungen bilden.

In neuerer Zeit konnte, wie bereits erwähnt wurde (s. p. 134), W. BILTZ [4] darauf hinweisen, daß die bekannte Jodstärkereaktion sowie auch die auffällige Blaufärbung des Lanthanacetats mit Jod auf die Bildung von Adsorptionsverbindungen der kolloidalen Hydrogele zurückgeführt werden könne. Derselbe Forscher fand ferner [5], daß die von BUNSEN [6] zur Erklärung der Gegengiftwirkung des frisch gefällten Eisenhydroxyds bei Arsenikvergiftungen angenommen amorphe Verbindung $4\,Fe_2O_3 \cdot As_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ nicht bestehe, sondern daß vielmehr das

[1] Ber. **37.** 1095—1116. 1904. — [2] l. c. — [3] Z. anorg. Ch. **23.** 333. 1900. — [4] Ber. **37.** 719—724. 1904. — [5] Ber. **37.** 3138—3150. 1904. — [6] BUNSEN und BERTHOLD, Das Eisenoxydhydrat, ein Gegengift der arsenigen Säure. Göttingen. 1834.

gefällte Eisenoxydhydrat eine Adsorption völlig im Sinne der Theorie VAN BEMMELENS auf das gelöste As_2O_3 ausübt, deren Verlauf sich durch eine stetige der allgemeinen Gestalt völlig analoge Absorptionkurve darstellen läßt (vgl. Figur 17 auf p. 117).

Neuerdings stellte ferner A. MÜLLER[1] fest, daß verschiedene in der Literatur als „basische Zirkoniumsalze" beschriebene Präparate tatsächlich keineswegs als wirklich konstant zusammengesetzte Salze, sondern teils als variable Gemenge von solchen mit kolloidalem Zirkoniumoxyd, das durch hydrolytische Spaltung entstanden war, teils als Adsorptionsverbindungen des Zirkoniumoxydgels mit unbestimmten Mengen Säure anzusehen sind. Hiermit stimmt die später geäußerte Ansicht O. HAUSERS[2] überein, wonach das in der Literatur beschriebene Salz $ZrO \cdot SO_4$, welches bei der Einwirkung von Zirkoniumhydroxyd auf Zirkoniumsulfatlösung entstehen soll, tatsächlich keine einheitliche Substanz, sondern eine Adsorptionsverbindung des kolloidalen Zirkoniumoxyds ist.

Auf ähnliche Weise dürfte wohl auch die Zusammensetzung der verschiedenen „basischen Eisenchloride, Chromoxychloride"[3] usw. zu deuten sein.

Goldpurpur.

Eine wichtige Frage, deren befriedigende Lösung auf diesem Wege gelang, war die nach der Natur des CASSIUSschen Goldpurpurs, der beim Mischen von verdünnten Lösungen des Goldchlorids und Zinnchlorür unter geeigneten Bedingungen als purpurroter Niederschlag entsteht. Schon BERZELIUS[4] beschäftigte sich mit dieser Frage und nahm, gestützt auf die Tatsachen, daß der Goldpurpur in Ammoniak völlig klar löslich ist und beim Schütteln mit Quecksilber kein metallisches Gold abgibt, an, daß ein rotes Goldoxydul die Färbung verursache. Jedoch erst die Untersuchungen von E. A. SCHNEIDER[5] brachten, nachdem eine Reihe von Arbeiten anderer Forscher keine einwandfreie Entscheidung ergeben hatte, einige Klarheit in die hier bestehenden Verhältnisse. Dieser Forscher zeigte, daß die Löslichkeit des Goldpurpurs in dessen kolloidaler Natur begründet sei, indem das Ammoniak auf das Hydrogel peptisierend wirkt; die Ansicht, daß der Goldpurpur ein Kolloid ist, erhielt durch einen Versuch, wonach bei Gegenwart des Hydrosols der Zinnsäure durch Reduktion von Goldlösung mittels Oxalsäure eine Purpurlösung entstand, wesentliche Unterstützung. In unzweifelhafter Weise ist es jedoch erst R. ZSIGMONDY[6] gelungen, die Frage nach der Natur des Goldpurpurs zu lösen, indem er ihn synthethisch durch Mischung der Hydrosole des Goldes und der Zinnsäure erhalten konnte und eine vollständige Übereinstimmung der Farbe sowie aller übrigen Eigenschaften (Kataphorese, Dialyse der ammoniakalischen Lösung, Absorptionsspektrum) dieses Gemenges mit jenen des auf gewöhnlichem Wege erhaltenen Purpurs konstatierte. Der Goldpurpur charakterisiert sich also als Adsorptionsverbindung aus zwei gleichsinnig geladenen Hydrosolen, welche durch Elektrolytgehalt des Gemenges gemeinsam ausfallen. — Eine ähnliche Adsorptionsverbindung hatte M. MÜLLER[7] durch gegenseitige Ausfällung der verschiedensinnig geladenen Hydrosole des Aluminiumhydroxyds und Goldes erhalten und W. BILTZ[8] erwähnt die Bildung eines Purpurs aus Zirkoniumhydroxydhydrosol mittels Goldlösung. A. LOTTERMOSER[9] hat andererseits als Gemenge von Silberhydrosol und Zinnsäurehydrosol unter bestimmten Umständen einen analogen „Silberpurpur" erhalten.

---

[1] Z. anorg. Ch. **52.** 321. 1907. — [2] Z. anorg. Ch. **54.** 208. 1907. — [3] Vgl. z. B. DAMMER, Handbuch der anorganischen Chemie. **3.** 314, 540. — [4] Lehrbuch der Chemie. 2. Aufl. 1823. (Übers.) Bd. II. 244. — [5] Z. anorg. Ch. **5.** 80—83. 1894. — [6] Ann. **301.** 29—54. 1898. — [7] J. pr. Chem. (2) **30.** 252—279. 1884. — [8] Ber. **37.** 1102, Fußnote. 1904. — [9] „Anorganische Kolloide." p. 53.

Theorie des Färbevorganges.

Es ist hier nicht beabsichtigt, auf die vielseitigen Forschungen und Ansichten über diesen Gegenstand ausführlich einzugehen, doch soll gezeigt werden, inwiefern die neueren Ergebnisse der Forschung über Kolloide und über die Adsorption Beiträge zur Erkenntnis des Färbevorganges zu liefern vermochten.

Hinsichtlich der Natur jener Materialien, welche sich am Färbevorgang beteiligen, wurde zunächst erkannt, daß die festen Faserstoffe sich ähnlich wie kolloidale Gele verhalten (Zacharias,[1] W. Biltz[2]). Es ist ihnen eine zellenartige Struktur eigentümlich, sie sind quellbar und können endlich durch geeignete Lösungsmittel (z. B. Kupferoxydammoniak) in den kolloidal gelösten Zustand übergeführt werden. — Andererseits wurde durch Krafft[3] und Preuner[4] erwiesen, daß die wässerigen Lösungen substantiver Farbstoffe kolloidaler Natur sind, worauf ihr Verhalten bei der Dialyse und bei kryoskopischer Ermittelung ihres Molekulargewichtes schließen ließ. W. Biltz[5] stellte fest, daß die Lösungen verschiedener Schwefelfarbstoffe (Immedialfarben) den Charakter von negativ geladenen kolloidalen Hydrosolen besitzen, während neuere ultramikroskopische Untersuchungen (vgl. p. 22) auch die Lösungen von Farbstoffen anderer Farbstoffgruppen als kolloidale Sole kennzeichnen.

Diese Erkenntnis führte zu dem Schlusse, daß die Färbung durch gegenseitige Einwirkung kolloidaler Stoffe, des gelartigen Fasermaterials und der in vielen Fällen sich wie Hydrosole verhaltenden Farbstofflösungen zustande kommt. Nach dem früher (vgl. p. 135) gekennzeichneten Stande der Erkenntnis würde es sich also hierbei um die Bildung von Adsorptionsverbindungen handeln.

W. Biltz[2] verfolgte diesen Gedankengang zunächst nach der Richtung, daß er das Verhalten der organischen Faser gegenüber anorganischen Hydrosolen prüfte. Es zeigte sich hierbei, daß sich Seidenfasern auch mit den Solen des Selens, Tellurs, Goldes (nach Brunck) und Kadmiumsulfids „färben" ließ, und daß auch Baumwolle und Wolle befähigt waren, gewisse anorganische Sole, unabhängig von deren chemischen Charakter, aufzunehmen.

Diese vorwiegend allgemeinen Beobachtungen vermochten keinen tieferen Einblick in den Verlauf des Färbevorganges zu gewähren; ein solcher wurde erst dadurch gewonnen, daß die quantitative Verteilung des Farbstoffes zwischen gefärbtem Fasermaterial und wässeriger Lösung (Farbflotte) berücksichtigt wurde.

Den ersten Anlaß dieser Frage näherzutreten, zeitigte die von O. N. Witt[6] aufgestellte Färbetheorie, der zufolge sich substantive Farbstoffe zwischen Fasersubstanz und Flotte nach Maßgabe des Henryschen Gesetzes verteilen sollen. Die Aufnahme des Farbstoffes wäre hiernach als eine Art „fester Lösung" anzusehen.

Als nun die Gültigkeit dieser Anschauung quantitativ geprüft wurde, zeigte es sich alsbald, daß die Verteilung des Farbstoffes tatsächlich keineswegs gemäß dem Henryschen Gesetz erfolgt. Bereits G. C. Schmidt (vgl. p. 114) wies nach, daß bereits bei sehr geringen Konzentrationen von Farbstofflösungen (Malachitgrün, Pikrinsäure) viel Farbstoff in die Faser (Seide bzw. Baumwolle) überging, während Erhöhungen der Farbstoffkonzentration in der Lösung die Intensität der Färbung nur wenig beeinflußten.

[1] Färber-Ztg. 1901. 149—153, 165—167; Z. phys. Ch. **39.** 468—484. 1902; Z. f. Farben- und Textilchem. **2.** 233. 1903. — [2] Ber. **37.** 1766—1775. 1904. — [3] Ber. **32.** 1608—1622. 1899. — [4] Dissert. Heidelberg. 1898. — [5] Ber. **38.** 2973—2977. 1905. — [6] Färber-Ztg. 1890—1891. Heft 1.

Noch deutlicher zeigten sich diese Tatsachen bei Versuchen von G. von Georgevics,[1] welche darauf ausgingen, für verschiedene Färbevorgänge das in deren Verlauf sich einstellende Verhältnis der Konzentration an Farbstoff in der Flotte (C_{Flotte}) zu jener in der Faser (C_{Faser}) festzustellen. Hierbei zeigte es sich, daß im allgemeinen keineswegs das Verhältnis $\frac{C_{Faser}}{C_{Flotte}}$ konstant ist, wie es die Wittsche Theorie erfordern würde, sondern daß zwischen diesen beiden Konzentrationen eine verwickeltere Beziehung bestehe. Es erwies sich z. B. bezüglich der Färbung von Seide mit Indigokarmin, ferner von Baumwolle mit verschiedenen Farbstoffen (Benzopurpurin 4 B, Benzazurin, Geranin usw.) durchgängig, daß das Verhältnis

$$\frac{C^2_{Faser}}{C_{Flotte}} = \text{konst.}$$

gelte, während sich für die Aufnahme von Methylenblau durch mercerisierte Baumwolle die Beziehung

$$\frac{C^3_{Faser}}{C_{Flotte}} = \text{konst.} (= 0{,}35)$$

ergab.

Weitere hierauf bezügliche Untersuchungen von J. R. Appleyard und J. Walker[2] zeigten, daß die Verteilung von Pikrinsäure zwischen Seidenfaser und Flotte nach Maßgabe des Verhältnisses

$$\frac{C^{2,7}_{Faser}}{C_{Flotte}} = \text{konst.}$$

geschieht.

Allgemein erweist sich also für die verschiedenen Färbevorgänge das Verhältnis $\frac{C^n_{Faser}}{C_{Flotte}}$ als konstant, wobei n ein Exponent ist, der größer ist als 1.

Ein Vergleich dieser Verteilung eines gelösten Stoffes zwischen dem festen, mit der Lösung in Berührung stehenden Körper und der Flüssigkeit mit den Gesetzmäßigkeiten, welche sich bei der quantitativen Verfolgung der Adsorptionsgleichgewichte ergeben haben (s. p. 114), weist augenfällig auf den Zusammenhang dieser Vorgänge hin.

Noch deutlicher ging ein solcher aus Versuchen hervor, welche W. Biltz[3] über diesen Gegenstand angestellt hat. Zunächst verfolgte dieser Forscher den quantitativen Verlauf der Aufnahme von anorganischen Hydrosolen und organischen Farbstoffen durch Faserstoffe, indem er für jede Konzentration der Flotte C_{Flotte} (deren Wert kolorimetrisch ermittelt wurde) die entsprechende von der Faser aufgenommene Farbstoffmenge und hieraus den Wert für C_{Faser} (g Farbstoff in 1 g Faser) bestimmte. Wurden die Werte für C_{Faser} als Ordinaten, die für C_{Flotte} (Prozente Farbstoff in der Flotte) als Abszissen eines rechtwinkligen Koordinatensystems aufgetragen, so ergaben sich für die Aufnahme von

Molybdänblau durch Seide und Baumwolle,
Vanadinpentoxyd durch Seide,
Benzopurpurin durch Baumwolle

Kurven, die einen völlig ähnlichen Verlauf hatten, wie etwa die in Figur 17 für typische Adsorptionsvorgänge geltenden Kurven OE und OP.

---

[1] Mon. f. Ch. **15**. 705. 1894; **16**. 345. 1895. — [2] Journ. of the Chem. Soc. **69**. 1334. 1896. — [3] Ber. **38**. 2963—2973. 1905.

Eine weitere interessante Analogie ergaben Versuche desselben Forschers, nicht organische, gelartige Substrate, wie sie in den Faserstoffen vorliegen, sondern geradezu anorganische Hydrogele mit organischen Farbstoffen und auch mit anorganischen Solen zu „färben" und den quantitativen Verlauf dieser Vorgänge zu verfolgen.

Die folgende Zusammenstellung zeigt z. B., wie ähnlich der quantitative Verlauf der Aufnahme von Benzopurpurin aus Lösungen steigender Konzentration durch Baumwolle und durch Hydrogel des Aluminiumoxyds sich gestaltet:

Anfangs-konzentration der Flotten g Farbstoff in 100 ccm	Baumwollfaser (je 1 g Baumwolle auf 100 ccm Flotte + 0,1 % NaCl)		Hydrogel von Aluminiumoxyd (je 5 ccm = 0,0744 g Al_2O_3 auf 500 ccm Flotte)	
	Endkonzentration der Flotte (c_{Flotte}) % Farbstoff	c_{Faser} (g Farkstoff aufgenommen von 1 g Substrat)	Endkonzentration der Flotte (c_{Flotte}) % Farbstoff	c_{Oxyd} (g Farbstoff aufgenommen von 1 g Substrat)
0,0050	0,0026	0,0036		
0,0075	0,0040	0,00525		
0,0150	0,0094	0,0084		
0,0175			0,0021	1,035
0,0200	0,0139	0,00915		
0,0250	0,0188	0,0093		
0,0300			0,0094	1,385
0,0400			0,0158	1,68
0,0500	0,0480	0,0105		
0,0600			0,0330	1,81
0,100			0,0710	1,95

In ähnlicher Weise verteilten sich auch anorganische Sole in Berührung mit dem Hydrogel des Aluminiumoxyds, wobei sich gewissermaßen der Färbevorgang mit rein anorganischem Material, z. B. Aluminiumoxydhydrat mit Silberhydrosol (Collargol) und mit Molybdänblau, nachahmen ließ. In allen diesen Fällen ergaben sich durch graphische Darstellung der Werte für die mehrfach bezeichneten Konzentrationen Kurven, welche völlig dem Typus der allgemeinen Adsorptionskurven glichen.

Das quantitative, formale Gesetz der beschriebenen Vorgänge ist also von der chemischen Beschaffenheit der beteiligten Stoffe weitgehend unabhängig und entspricht den Gesetzmäßigkeiten, welche als für Adsorptionsvorgänge allgemein gültig erkannt werden.

Völlig exakt geht dies aus jüngst veröffentlichten Untersuchungen von H. Freundlich und G. Losev[1] hervor.

Diese zeigen zunächst, daß es sich bei der Adsorption von Farbstoffen aus ihren Lösungen durch Kohle und durch verschiedene Fasermaterialien (Baumwolle, Wolle und Seide) im allgemeinen ebenso wie bei der von Freundlich (vgl. p. 114) untersuchten Adsorption von weniger hochmolekularen Stoffen durch Kohle um Gleichgewichte handelt, die sich mehr oder weniger rasch einstellen.

Die Verteilung des Farbstoffes zwischen Kohle und Lösung, ebenso jene zwischen verschiedenen Faserstoffen und Lösung bei konstanter Temperatur vollzieht sich ferner, wie zahlreiche Versuche lehrten, völlig nach Maßgabe der früher (vgl. p. 115) abgeleiteten Adsorptionsformel

[1] Z. phys. Chem. 59. 284—312. 1907.

$$\frac{x}{m} = \alpha c^{\frac{1}{q}} \quad ,$$

worin x, m usw. die an der angegebenen Stelle bezeichneten Bedeutung besitzen. Der Wert des Adsorptionsexponenten $\frac{1}{q}$ ist für die verschiedensten derartigen Vorgänge im Mittel etwa 0,83, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	$\frac{1}{q}$
Kohle-Neufuchsin . . .	0,814
Kohle-Patentblau	0,81
Wolle-Patentblau	0,841
Seide-Neufuchsin	0,875
Seide-Patentblau	0,837
Baumwolle-Neufuchsin . .	0,747

Dieser Mittelwert ist also etwas höher als jener, welchen FREUNDLICH für die Adsorption weniger hochmolekularer Stoffe durch Kohle zu etwa 0,66 ermittelt hatte (vgl. p. 117).

Bemerkenswert ist ferner, daß Farbstoffe, die von Kohle stärker adsorbiert werden, auch in entsprechendem Maße von Wolle, Seide und Baumwolle stärker adsorbiert werden und umgekehrt; der Betrag der Adsorption ist also von der Natur des adsorbierenden Körpers relativ weitgehend unabhängig. Dies äußert sich darin, daß das Verhältnis der Werte von λ (vgl. p. 115) bei der Kohle zu dem bei Wolle, Seide usw. von der Natur des adsorbierten Stoffes unabhängig ist und daß daher auch das Verhältnis der Werte von α (der λ-Werte für die Konzentration 1 g im Liter) konstant ist. Es ist also allgemein

$$\alpha_A^{\text{Kohle}} : \alpha_B^{\text{Kohle}} : \ldots = \alpha_A^{\text{Wolle}} : \alpha_B^{\text{Wolle}} : \ldots = \alpha_A^{\text{Baumwolle}} : \alpha_B^{\text{Baumwolle}} = \alpha_A^{\text{Seide}} : \alpha_B^{\text{Seide}} \ldots \quad ,$$

wenn A, B, ... verschiedene Farbstoffe, die einzelnen α-Werte die für die betreffenden Adsorptionen geltenden Konstanten bedeuten.

Vorausgesetzt, daß A Kristallviolett, B Patentblau, C Neufuchsin bedeuten, so ergaben die durchgeführten Adsorptionsversuche, daß:

$$\frac{\alpha_A^{\text{Kohle}}}{\alpha_A^{\text{Wolle}}} = 8{,}19 \quad ; \quad \frac{\alpha_B^{\text{Kohle}}}{\alpha_B^{\text{Wolle}}} = 9{,}92$$

$$\frac{\alpha_A^{\text{Kohle}}}{\alpha_A^{\text{Seide}}} = 21{,}1 \quad ; \quad \frac{\alpha_B^{\text{Kohle}}}{\alpha_B^{\text{Seide}}} = 26{,}9 \quad ; \quad \frac{\alpha_C^{\text{Kohle}}}{\alpha_C^{\text{Seide}}} = 23{,}2$$

$$\frac{\alpha_A^{\text{Kohle}}}{\alpha_A^{\text{Baumwolle}}} = 156 \quad ; \quad \frac{\alpha_C^{\text{Kohle}}}{\alpha_C^{\text{Baumwolle}}} = 155 \quad .$$

Diese experimentell ermittelten Zahlen zeigen, daß die oben angegebene Gesetzmäßigkeit praktisch weitgehend erfüllt wird.

FREUNDLICH und LOSEV geben auch eine Theorie der Fixierung basischer Farbstoffe auf der Faser, der zufolge es sich hierbei zunächst um eine Spaltung

des Farbstoffes in Säure einerseits und in ein amorphes, kolloidales Kondensationsprodukt der Farbbase handelt, worauf dieses sich vielleicht mit der kolloidalen Fasersubstanz zu einem Kolloidkomplex vereinigt.

Es ist hier nicht der Ort, auf diese noch nicht völlig abgeschlossenen Anschauungen näher einzugehen.

Theorie der Abwässerreinigung.

In neuerer Zeit wurde erkannt, daß die Theorie der kolloidalen Lösungen und ihrer Adsorption auch zur Erklärung der Grundlagen der technischen Abwässerreinigung herangezogen werden kann.

W. Biltz und O. Kröhnke [1] wiesen zuerst nach, daß ein wesentlicher Teil der oxydierbaren Bestandteile städtischer Abwässer kolloidal gelöst ist. Es konnte dies durch das Ergebnis der Dialyse solcher Wässer und von angestellten elektrischen Überführungsversuchen unzweifelhaft erkannt werden.

Hierbei zeigte es sich ferner, daß die fäulnisfähigen Abwasserstoffe in einem Stromgefälle nach der Anode wandern, also negativ gegen das Wasser geladen sind. Nach den durch die Forschungen von Linder und Picton und besonders von W. Biltz (vgl. p. 76) erkannten Gesetzen der gegenseitigen Fällung von kolloidalen Lösungen müßten diese Stoffe daher durch positiv geladene Kolloide ausgefällt werden. Dies bestätigt tatsächlich einerseits der Versuch, wonach durch die Hydrosole von Eisenhydroxyd und Zirkoniumhydroxyd auch bei Abwesenheit von Elektrolyten eine mit völliger Klärung verbundene Fällung des größten Teiles der Fäulnisstoffe eintritt, andererseits aber auch die Praxis der technischen Wasserreinigung selbst, denn die zu diesem Zwecke verwendeten Zusätze von Ferrisalzlösungen wirken durch ihr hydrolytisch abgespaltenes Eisenoxydhydrat ebenso, wie die genannten Hydrosole.

Es entstehen demnach bei diesem Vorgang der Abwasserreinigung Adsorptionsverbindungen. W. Biltz und O. Kröhnke [2] versuchten nun weiterhin, den quantitativen Verlauf derartiger Adsorptionsvorgänge kennen zu lernen und stellten zu diesem Behufe jene Mengen an organischer Substanz fest, die durch bestimmte Mengen von Eisenoxyd (als Hydrogel angewendet) aus passenden Abwasservolumina aufgenommen wurde. Die adsorbierten Mengen wurden so ermittelt, daß vor und nach dem Umschütteln mit dem Adsorbens die Oxydierbarkeit durch Titration entsprechender Anteile bestimmt wurde.

Als ein Abwasser, das vorher durch Dialyse von oxydierbaren, kristalloiden Bestandteilen befreit wurde, in der eben beschriebenen Weise in verschiedenen Konzentrationen mit Eisenoxydhydrat geschüttelt wurde, zeigte sich nun z. B. folgendes Resultat:

Oxydierbarkeit vor der Adsorption	Oxydierbarkeit nach der Adsorption (durch je 0,309 g Fe_2O_3) C_{frei}	Durch Adsorption verschwunden C_{ads}
122	52	70
92	34	58
61	18	43
43	13	30
21	7,8	23,2
18	4,3	13,7

[1] Ber. 37. 1745—1754. 1904; Hygien. Rundschau. 1904. Nr. 9. — [2] Z. angew. Ch. 883—887. 1907; daselbst auch eine Literaturzusammenstellung über diesen Gegenstand.

Aus verdünnteren Abwässern wird also, wie hieraus ersichtlich ist, ı weit mehr adsorbiert, als aus konzentrierteren. Dies entspricht jedoch völli allgemeinen quantitativen Verlauf von Adsorptionsvorgängen (vgl. p. 113 und Noch deutlicher geht der sich hierdurch äußernde Zusammenhang daraus h daß in der oben gegebenen Tabelle zwischen den Werten C_{frei} (Gehalt des W an oxydierbaren Stoffen nach der Adsorption) und C_{ads} (adsorbierte oxydie Stoffe) die Gleichung

$$\frac{C_{ads}^{1,5}}{C_{frei}} = \text{konst.} = 12{,}6$$

besteht, und daß beim Eintragen der Werte für C_{frei} als Ordinaten, jene C_{ads} als Abszissen sich Kurven ergeben, die völlig dem Verlaufe der meh erwähnten Adsorptionsisothermen entsprechen.

Toxine und Antitoxine.

Es möge nun schließlich in kürzester Weise der Umstände gedacht we durch welche die Kolloidchemie Wichtigkeit für die Frage der Erfors von Wirkungen der Antitoxine auf die Toxine erlangt hat. Über (Vorgang bestehen zurzeit grundsätzlich verschiedene Ansichten. S. ARRH und seine Mitarbeiter[1] betrachten die Wirkung der Toxine und Antitoxi umkehrbare chemische Reaktionen, für welche das Massenwirkungsgesetz das Gleichgewicht zwischen Toxin, Antitoxin und ihrem Neutralisationspro wäre völlig dem zwischen einer schwachen Säure, einer schwachen Base und Salze, zum Beispiel Borsäure, Ammoniak und Ammoniumborat entspreche

Gegen diese Auffassung erhoben sich zahlreiche Bedenken; W. NE legte dar, daß es sich bei diesen Vorgängen nicht um chemische Gleichge sondern wahrscheinlich um langsam verlaufende Adsorptionsvorgänge der l kolloidalen Substrate handeln dürfte. Nach den Forschungen von P. EHRLIC seiner Mitarbeiter[3] spielt hierbei die Konstitution der in Wechselwirkung tret komplizierten Moleküle eine wesentliche Rolle, gewisse charakteristische Gr beeinflussen vorwiegend den Verlauf des Vorganges. Besonders die An der Umkehrbarkeit der Reaktion scheint den Tatsachen zu widersprechen, Wirklichkeit eine gewisse „Verfestigung" der an das Toxin gebundenen Ant moleküle zu konstatieren ist.

Bereits im Anschlusse an seine früher erwähnte Arbeit über die A tionsverbindung von kolloidalem Eisenoxyd und As_2O_3 (vgl. p. 135) hat BIL sucht, die primäre Bindung von Toxin und Antitoxin als Adsorptionsersch zu deuten. Dieser Gedanke wurde von W. BILTZ, H. MUCH und C. SI weiter ausgeführt, wobei es sich zeigte, daß eine reine Adsorptionshypothe Deutung der Erscheinungen nicht ausreicht, wenngleich die Gesetze der K chemie und der Adsorption bei diesen Vorgängen die entscheidende Rolle dürften. Einer ähnlichen Ansicht schließt sich auch V. HENRI[5] an, indem für notwendig hält, dem Studium der Wirkungen von Toxinen und Antit die genaue Erforschung der gegenseitigen Einwirkung von Kolloiden vora zu lassen.

---

[1] S. ARRHENIUS, Immunochemie. Leipzig. 1907; ferner u. a. S. ARRHENII T. MADSEN, Z. phys. Ch. **44.** 7—62. 1903; Bull. Acad. roy. des sc. et des lettres de Da 1904. Nr. 4; S. ARRHENIUS, Z. f. Elektr. **10.** 661—664. 1904; T. MADSEN und L. W Bull. Acad. roy. des sc. et des lettres de Danemark. 1904. 425—446; T. MADSEN und H. N ebenda. 1904. 447—456, 457—464; T. MADSEN, ebenda. 1905. 1—10. — [2] Z. f. Ele 377—380. 1904. — [3] Deutsch. med. Wochenschr. 1898. 595 u. a. — [4] BEHRINGS] exp. Therapie. 1905. Heft 10. — [5] Z. phys. Ch. **51.** 19—32. 1905.

Über die Erscheinung der Agglutination wurden an anderer Stelle (p. 61 nd 80) kurze Andeutungen gemacht. Es ist hier noch beizutragen, daß W. BILTZ[1] en quantitaten Verlauf der Agglutination (also der Aufnahme der agglutinierenden Substanz durch Bakterien) mit der Adsorption anorganischer Kolloide durch kolloidale Gele verglich. Tatsächlich ergaben sich durch Einzeichnung der auftretenden Konzentrationswerte in ein Koordinatensystem Kurvenbilder, welche dem allgemeinen Verlauf der Adsorptionskurven (Figuren 17 und 22) völlig entsprechen. Es lassen sich daher, worauf bereits LANDSTEINER und JAGIĆ[2] aufmerksam machten, die Erfahrungen, welche VAN BEMMELEN und andere über die Adsorptionsvorgänge bei kolloidalen Stoffen gesammelt baben, unter gewissen Voraussetzungen zur Klärung der Frage nach der Agglutininverteilung übertragen. Bezüglich ausführlicherer Angaben über diese für die Biologie und Physiologie so wichtigen Tatsachen muß auf den betreffenden medizinischen Teil dieses Handbuches[3] verwiesen werden.

---

[1] Z. phys. Ch. **48**. 615—623. 1904. — [2] Münch. med. Wochenschr. 1903. Nr. 18; Wiener klin. Wochenschr. 1904. Nr. 3. — [3] Vgl. hierüber R. HOEBER, Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe. 2. Aufl. Leipzig. 1906. p. 237; M. JACOBY, Immunität und Disposition. Wiesbaden. 1906. p. 23 und 38.

Die Theorie der Kolloide.[1]

Mit der Experimentalforschung, welche sich das Ziel setzte, Methoden zur Gewinnung unlöslicher Stoffe in kolloidal gelöstem Zustand aufzufinden und die Eigenschaften zu untersuchen, welche den Kolloidalgebilden eigentümlich sind, entwickelte sich alsbald die theoretische Forschung, welche das Wesen dieser Gebilde, die Ursachen ihrer ganz charakteristischen Eigenschaften und den Zusammenhang dieses Komplexes von Gesetzmäßigkeiten und Erscheinungen mit anderen bekannten chemischen und physikalischen Gesetzen aufklären wollte.

Diese Fragen fanden im Laufe der Zeit völlig verschiedenartige theoretische Deutung, und schon die folgende Übersicht der wesentlichsten Betrachtungsweisen, in der vorläufig vereinzelte, völlig abweichende Ansichten gar nicht berücksichtigt sind, zeigt, wie verschieden die theoretischen Grundlagen der Natur des Kolloidalzustandes beurteilt wurden. Die Forschung der letzten Jahre hat die Erkenntnis auf diesem Gebiete allerdings mächtig gefördert, doch differieren, wie es sich zeigen wird, auch gegenwärtig die diesbezüglichen Ansichten noch sehr, und die Kolloidforschung ist noch weit davon entfernt, eine einheitliche theoretische Basis zu besitzen, die für alle Erscheinungen eine hinreichende Erklärung bieten könnte.

Die kolloidalen Sole sind, wie früher gezeigt wurde, Gebilde, die durchaus homogen erscheinen und in ihrer Beschaffenheit völlig den Eindruck von Lösungen machen; eine Lösungstheorie der Kolloide versuchte es daher, diese Gebilde als nur graduell von wahren Lösungen verschieden anzusehen und die Eigentümlichkeiten des Kolloidalzustandes den besonderen molekularen Eigenschaften des kolloidal gelösten Stoffes zuzuschreiben.

Manche Vorgänge — so vor allem die Koagulation — konnten auf diesem Wege keine ungezwungene Erklärung finden. Auffallende Analogien, welche sich bei der Sedimentation mechanischer Suspensionen durch Elektrolyte ergaben, führten daher später dazu, die kolloidalen Lösungen und ihre Eigenschaften auf Grund einer Suspensionstheorie zu erklären. Neue Tatsachen, welche die bis dahin nicht erkannte Heterogenität der Kolloide durch Anwendung physikalischer Hilfsmittel erwiesen, stützten diese Theorie. Die Erkennung der elektrischen Ladung der kleinen Teilchen führten zur Aufstellung einer Theorie, welche die elektrischen Eigenschaften der Kolloide als grundlegend für die Klarlegung der Erscheinungen betrachtet. Diese „elektrische Theorie", deren Ausbau derzeit geeignet ist, zahlreiche Fragen dieses Gebietes erfolgreich aufzuklären, knüpft sich an die Arbeiten von W. B. HARDY, G. BREDIG und J. BILLITZER.

Ebenso wichtig, wie die Frage nach der Natur der Sole, ist jene nach der Natur der Gelgebilde, die oft die stabilere Form des Kolloidalzustandes

---

[1] Eine Übersicht über die Ansichten hierüber bis zu dem damaligen Zeitpunkt in gedrängter Form bietet: A. MÜLLER, „Die Theorie der Kolloide." Leipzig. 1903.

repräsentieren. Die Forschung zeigte, daß die Abscheidung des Gels mit einer Aufnahme (Absorption) von Teilen der Flüssigkeit und ihrer Bestandteile verbunden ist; die Klarlegung der aus dieser Tatsache entwickelten Absorptionstheorie ist J. M. VAN BEMMELEN gelungen. Die erwähnte Aufnahmefähigkeit der Gele für andere Stoffe mußte einer Oberflächenwirkung zugeschrieben werden, und es fand sich hierdurch der Anlaß, die Struktur der Gele in ihrer feineren Beschaffenheit zu untersuchen, was in systematischer Weise durch BÜTSCHLI und QUINCKE geschehen ist.

In jüngster Zeit wurde, von der Tatsache ausgehend, daß alle Sole außer dem kolloidal gelösten Stoff stets geringe Mengen verunreinigender Elektrolyte enthalten, ohne deren Gegenwart sie sogar instabiler sind, versucht, das Vorhandensein gewisser Molekülkomplexe in kolloidalen Lösungen anzunehmen. Diese Theorie, welche hauptsächlich in J. DUCLAUX und E. JORDIS ihre Vertreter hat, schließt sich daher gewissermaßen an die Lösungstheorie an.

1. Die Lösungstheorie.

Die Vorstellung, daß in kolloidalen Lösungen eine Substanz wirklich gelöst enthalten ist, muß mit der Annahme verbunden werden, daß das Molekulargewicht dieser Substanz außergewöhnlich groß ist, denn nur dann läßt sich diese Vorstellung mit den Ergebnissen des Experiments, wonach die kolloidalen Lösungen einen sehr geringen osmotischen Druck besitzen und sehr langsam diffundieren, in Einklang bringen. Die organischen Kolloide ordnen sich dieser Annahme ohne weiteres unter, denn es ist eine Tatsache, daß eben jene organischen Stoffe in Lösung kolloidale Eigenschaften zeigen, die ein hohes Molekulargewicht besitzen. Die Methoden der Molekulargewichtsbestimmung für derartige Kolloide aus dem osmotischen Drucke, der Siedepunktserhöhung oder Gefrierpunktsdepression (vgl. p. 13), wenn solche überhaupt anwendbar sind, scheinen daher zu plausibeln Resultaten zu führen.

Es ist jedoch schwieriger, das Verhalten der anorganischen Kolloide auf diese Weise zu erklären, man müßte denn bei ihnen auf die Agglomeration der Moleküle zu großen Molekularkomplexen schließen.

T. GRAHAM[1] sprach bereits die Vermutung aus, daß das Molekül einer Kolloidsubstanz durch Zusammentreten einer Anzahl kleinerer kristalloider Moleküle gebildet sei, so daß die Grundlage des Kolloidalzustandes in dem zusammengesetzten Charakter der Moleküle zu suchen wäre. Die Kieselsäure solle demnach z. B. zwei Reihen von Verbindungen bilden, die kristalloiden Silikate und die kolloidalen Co-Silikate, in welch letzteren die Säure ein bedeutend höheres (bis 36mal größeres) Äquivalentgewicht zu haben schien.

Von diesem Standpunkte betrachtet ließe sich die Eigenschaft der meisten Kolloide, schwer durch eine Membran zu diffundieren, durch die Größe der Molekülkomplexe erklären, die nicht fähig wären, die Poren zu durchdringen.

Die Koagulation kolloidaler Lösungen könnte dann so gedeutet werden, daß die schon bestehenden großen Molekülkomplexe unter gewissen Bedingungen zu größeren Komplexen zusammentreten, die sich sodann als sichtbare Teile von noch der Lösung trennen würden. GRAHAM[2] sagt hierüber, daß die Tendenz der Kolloidteilchen, zu adhärieren und sich zu Aggregaten zusammenzuziehen, eine ihnen eigentümliche Eigenschaft sei und zur Pektisation der Kolloide führt.

E. GRIMAUX[3] verglich ebenfalls die Koagulation kolloidaler Lösungen mit einer Kondensation. Seiner Annahme gemäß vollzieht sich z. B. die Koagulation von kolloidaler Kieselsäure nach dem Schema

[1] Ann. **121.** 1—77. 1862. — [2] Ann. de Chim. et de Phys. (4) **3.** 127. 1864. — [3] C. rend. **98.** 1578. 1884.

$$2\,Si(OH)_4 \longrightarrow \begin{matrix} Si < \begin{matrix}(OH)_3 \\ O\end{matrix} \\ Si < (OH)_3 \end{matrix} + H_2O$$

unter Wasseraustritt, ebenso jene des Eisenoxydhydratsols

$$2\,Fe_2(OH)_6 \longrightarrow \begin{matrix} Fe_2 < \begin{matrix}(OH)_5 \\ O\end{matrix} \\ Fe_2 < (OH)_5 \end{matrix} + H_2O \quad .$$

Die Koagulation kolloidaler Metallsole läßt sich allerdings durch derartige Annahmen nicht erklären.

H. SCHULZE[1] nahm an, daß das Hydrosol des Arsentrisulfids eine allotrope Modifikation dieses Stoffes gelöst enthält, die durch Einwirkung von Elektrolyten unlöslich wird, ebenso wie aus Lösungen von Schwefel oder Phosphor in Schwefelkohlenstoff diese Stoffe unter der Einwirkung des Lichtes unlöslich ausfallen.

In neuerer Zeit wurde die Annahme, daß kolloidale Lösungen homogene Gebilde seien, von verschiedenen Forschern vertreten. R. ZSIGMONDY[2] hatte diese Ansicht bezüglich des nach seiner Methode dargestellten Goldhydrosols geäußert und suchte durch das Verhalten dieses Hydrosols beim Einengen, Filtrieren usw. die Homogenität desselben zu beweisen. K. STOECKL und L. VANINO[3] traten dieser Ansicht entgegen und sprachen sich für die schon von BREDIG[4] verteidigte Annahme aus, daß Goldhydrosole feine Metallsuspensionen sind. D. KONOWALOW[5] suchte insbesondere die optischen Eigenschaften, welche für eine Heterogenität der kolloidalen Lösungen sprechen (Trübung, Opaleszenz), als nicht beweiskräftig zu erweisen, indem er zeigte, daß schon ganz geringe Staubmengen in Flüssigkeiten Opaleszenz hervorbringen und daß auch ganz reine Flüssigkeiten in der Nähe des kritischen Punktes deutlich opalisieren. Er will hieraus schließen, daß in Lösungen, welche ihren Dampfdruck bei Änderung der Konzentration wenig verändern, wodurch bei ihnen durch den unbedeutendsten Arbeitsaufwand große Konzentrationsänderungen hervorgerufen werden können, die Bedingungen für das Auftreten einer deutlichen Opaleszenz gegeben sind; da die kolloidalen Sole diesen Forderungen entsprechen, würden sie, obzwar sie echte Lösungen seien, deutliches Opalisieren zeigen.

Einer vermittelnden Ansicht gibt R. ZSIGMONDY[6] Raum, indem er den Begriff der Lösung für alle Gebilde gelten läßt, welche bei gewöhnlichem Tageslichte klar erscheinen und die durch die gebräuchlichen mechanischen Trennungsmittel (Filtrieren und Dekantieren) nicht in ihre Bestandteile zerlegt werden können.

Seitdem jedoch durch die von H. BECHHOLD[7] ausgearbeitete Filtrationsmethode ein Mittel an die Hand gegeben ist, um durch passende Anordnung des Experimentes ein bestimmtes Sol einmal unverändert zu filtrieren, ein anderes Mal durch Filtration in seine Bestandteile zu sondern, sagt diese Definition nichts Bestimmtes mehr aus, wie sie überhaupt die Frage nach der Eigenart des kolloidal gelösten Zustandes völlig offen läßt.

2. Die Suspensionstheorie.

Die weitgehenden Analogien im Verhalten der mechanischen Suspensionen mit jenem der kolloidalen Lösungen wurden bereits gelegentlich der Besprechung des Verhaltens der Kolloide erörtert. Optische Eigenschaften (Trübung des

[1] J. f. prakt. Ch. (2) **25**. 431—452. 1882. — [2] Ann. **301**. 29—54. 1898; Z. phys. Ch. **33**. 63—73. 1900. — [3] Z. phys. Ch. **34**. 378—379. 1900. — [4] „Anorganische Fermente." — [5] Ann. Phys. (4) **10**. 360—392; **12**. 1165—1168. 1903. — [6] R. ZSIGMONDY, „Zur Erkenntnis der Kolloide." p. 6. — [7] Vgl. p. 27; ferner die jüngst hierüber erschienenen Abhandlungen: Z. f. Chem. und Ind. d. Koll. **2**. 3—9, 33—41. 1907; Z. phys. Ch. **60**. 257. 1907.

Mediums, das TYNDALLsche Phänomen, p. 16), die elektrische Kataphorese, endlich insbesondere die Ausflockungsvorgänge durch Elektrolyte sowie die hierbei auftretenden Gesetzmäßigkeiten (p. 58) zeigen sich in ganz analoger Weise bei mechanischen Suspensionen wie auch bei kolloidalen Solen. Diese Übereinstimmungen rechtfertigen die heute wohl allgemein anerkannte Anschauung, daß die Sole als außerordentlich feine Suspensionen, also zweiphasige Gebilde von großer Oberflächenentwickelung anzusehen sind, eine Ansicht, welche durch die Auffindung und Entwickelung der ultramikroskopischen Beleuchtungsmethode (p. 18) positive Beweise fand.

Hierbei ist auf Grund allgemeiner Betrachtungen, welche G. QUINCKE und letzthin WOLFGANG OSTWALD[1] angestellt hat, anzunehmen, daß der in kolloidalen Lösungen in fein verteiltem Zustand enthaltene Anteil, (die „disperse Phase"), entweder fest oder flüssig sein kann. Im ersten Falle, wie er z. B. bei den Hydrosolen der Metalle und Metallsulfide vorliegt, sind die Systeme wirkliche Suspensionen, im zweiten Falle (z. B. bei Eiweiß- oder Gummilösungen) hingegen eigentlich Emulsionen. — Inwiefern diese Überlegungen geeignet sind, eine Systematik des Gebiets der kolloidalen Lösungen zu ergeben, wie WOLFGANG OSTWALD will, wird weiter unten erörtert.

Die Annahme des Suspensionscharakters der kolloidalen Lösungen — welche jedoch, wie späterhin gezeigt wird, nicht allgemein anerkannt wurde — stimmt auch mit anderen Eigenschaften der Kolloide bestens überein; denn auch mechanische Suspensionen zeigen keine Diffusion, Änderung des Dampfdrucks und Gefrierpunktes. Wenn nun auch die Sole vielfach einen bestimmten, geringen osmotischen Druck zeigen (vgl. p. 13 und 145), also eine bestimmte, kleine Arbeit zur Trennung des „Lösungsmittels" vom „Gelösten" erfordern, so kann dieser geringe Arbeitsbetrag den niemals fehlenden Verunreinigungen mit Kristalloiden, einer sehr geringen Löslichkeit des Kolloids, ferner der Arbeit, welche die Entfernung des Wassers von den ungeheuer entwickelten Oberflächen erfordert, endlich sogar einem durch kapillarelektrische Abstoßungen der Teilchen hervorgerufenen „pseudosmotischen" Druck zugeschrieben werden. Das Bestehen eines solchen steht an sich mit den neueren molekularkinetischen Forschungen über die Molekularbewegung (vgl. p. 32) im Einklang.

Die Auffassung der kolloidalen Lösungen als feine Verteilungen hat fernerhin durch Anwendung der bei mechanischen Suspensionen aufgefundenen elektrischen Erscheinungen und Gesetze sehr anschauliche Erklärungen für die auf andere Weise schwer zu deutenden Vorgänge der Sedimentation und Koagulation zu geben vermocht.

Die Ansicht, daß kolloidale Lösungen Suspensionen feinster Teilchen in Flüssigkeiten seien, wurde bereits geäußert, ehe überhaupt der Begriff des kolloidalen Zustandes präzisiert war.

FARADAY[2] bezeichnete z. B. das Goldhydrosol, welches er durch Reduktion einer Goldchloridlösung mittels gelbem Phosphor erhielt, als „Suspension feinster Goldteilchen". — BERZELIUS[3] äußerte sich über das Hydrosol des Schwefelarsens folgendermaßen: „Die Lösung des Schwefelarsen ist nur eine Suspension durchsichtiger Teile".

J. STINGL und T. MORAWSKY[4] erhielten durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure eine gelblich-weiße Flüssigkeit, die Schwefel in homogener Verteilung enthält; die genannten Forscher bezeichnen das so entstehende Gebilde als Suspension feiner Schwefelteile in Wasser. — SOBRERO und

[1] Z. f. Chem. und Ind. d. Koll. **1**. 333. 1907. — [2] Phil. Mag. (4) **14**. 401—417, 512—539. 1857. — [3] BERZELIUS, Lehrbuch der Chemie, Übersetzung von WÖHLER, 5. Aufl. Band II. 269. — [4] J. f. prakt. Ch. (2) **20**. 76—105. 1879.

[illegible] des Schwefelhydrosols einer ähnlichen An-[illegible]

[illegible] über die Sedimentation von Ultramarinsuspen-[illegible] zuerst streng experimentelle Anhaltspunkte für [illegible] mit feinen Suspensionen. Seither haben [illegible] die beobachteten Analogien so erweitert, daß [illegible] verlassen wurde und durch das Studium [illegible] eine neue „Suspensionstheorie“ gewonnen wurde.

[illegible] dieser Standpunkt nicht allgemein anerkannt, besonders [illegible] (p. 146) erwähnt wurde, die Ansicht, das Gold-[illegible] Lösung und betont auch neuerdings,[4] daß in diesem [illegible] bestehe, doch in einem Feinheitsgrade, der eher [illegible] „Zerteilung“ als durch den Begriff „Suspension“ gekenn-[illegible]

[illegible] fraglich, ob dieser Vorschlag nunmehr, da die Bezeich-[illegible] in der Kolloidforschung längst eingebürgert ist, viel Beifall [illegible] die Ultramikroskopie präzisen Aufschluß über die Dimen-[illegible] zu geben vermag, liegt die Möglichkeit eines Miß-[illegible] die Übertragung des Begriffes „Suspension“ auf die kol-[illegible] nahe. „Zerteilung“ ist ebensowenig ein einheitlicher [illegible] auch ein Gel, welches etwa aus einem Metallsol durch [illegible] ausgefällt wird, befindet sich im Zustande feinster Zerteilung. [illegible] Schwebendbleiben der Teilchen in der Flüssigkeit“, wie es für den [illegible] charakteristisch ist, wird viel besser durch das Wort „Suspension“ [illegible]

[illegible] K. STOECKL und L. VANINO[5] (s. p. 146) gegen die Auffassung [illegible] das Goldhydrosol sei eine wahre Lösung, Stellung genommen, so be-[illegible] C. BARUS und E. A. SCHNEIDER[6] bereits zu einem weit früheren [illegible] der Frage nach der Natur der kolloidalen Lösungen, wobei sie [illegible] Charakter dieser Gebilde als Grundlage ihrer Betrachtungen her-[illegible] der Größe der Einzelteilchen gaben diese Forscher der [illegible] daß Partikelchen in kolloidalen Solen aus 1000, 100 oder [illegible] Molekülen bestehen könnten. Gebilde, welche eine derartig feine [illegible] seien naturgemäß von wahren Lösungen kaum zu unter-[illegible]

[illegible] wurde, hat erst die Berücksichtigung der elektrischen [illegible] Teilchen zu einer theoretischen Erkenntnis der Kolloide [illegible] die älteren, hypothetischen Suspensionstheorien nicht er-[illegible]

[illegible] Gelegenheit, zunächst die mit der Vorstellung einer [illegible] Kolloidteilchen zusammenhängenden Theorien zu erörtern.

a) Theorien von Hardy und Bredig.

[illegible] verschiedenen experimentellen Tatsachen über die Ko-[illegible] so lassen gewisse Anzeichen einen Zusammenhang [illegible] elektrischen Erscheinungen erkennen.

[illegible] daß im allgemeinen nur Elektrolyte imstande sind,

[illegible] 28. 210—215. 1850. — [2] Ber. 16. 2429—2432. 1883. — [illegible] Z. phys. Ch. 33. 63—73. 1900. — [4] „Zur Erkenntnis der [illegible] 30. 98—112. 1899; 34. 378—379. 1900. — [6] Z. phys. [illegible]

Fällungen zu verursachen; andrerseits erwies es sich, daß die Intensität der Fällungswirkung mit steigendem Dissoziationsgrad wächst (p. 50).

Die Konvektion der Teilchen im Stromgefälle (bei Suspensionen und Kolloiden) deutet ferner auf das Bestehen einer elektrischen Potentialdifferenz, einer bestimmten Ladung der Teilchen gegen das Medium.

W. B. HARDY[1] hat nun zuerst bewiesen, daß gewisse Elektrolytzusätze das Vorzeichen des Wanderungssinnes, daher auch die Potentialdifferenz der Teilchen gegen das Medium ändern können (vgl. p. 42). Als die Kataphorese von Eiweiß in alkalischer Lösung untersucht wurde, zeigte sich eine Wanderung desselben zur Anode; in saurer Lösung wanderten die Teilchen hingegen zur Kathode. Es muß also angenommen werden, daß die Teilchen in alkalischen Eiweißlösungen negative, in sauren positive Ladung besitzen, während die Flüssigkeit jeweils entgegengesetzt geladen ist. Wenn die Lösung neutral ist, besteht zwischen Teilchen und Wasser beinahe keine Potentialdifferenz, beide sind „isoelektrisch“. Dieser Punkt ist nun nach HARDYs Annahme für jedes Kolloid von großer Wichtigkeit, da bei Annäherung an ihn die Beständigkeit des Hydrosols abnimmt; wenn er erreicht ist, tritt Ausflockung durch Elektrolyte ein. Die Kolloide wären daher am labilsten, wenn ihre Teilchen in keinem elektrischen Gegensatz zum Medium stehen.

Da die meisten Suspensionen und Kolloide negative Ladung der Teilchen zeigen, so würde die vorwiegende Wirkung des Kations bei der Koagulation darauf zurückzuführen sein, daß die Ladung des Ions die entgegengesetzte des Teilchens aufhebt, wodurch der isoelektrische Punkt erreicht wird. Hiermit konnte auch die Beobachtung in Einklang gebracht werden, daß umgekehrt beim Eisenoxydhydrosol, das kathodische Konvektion zeigt, die Wirkung der Anionen des fällenden Salzes vorwiegt (vgl. p. 49). Zur Erklärung dieser Theorie hat HARDY die Hypothese entwickelt, daß infolge des Ausgleiches der Potentialdifferenz eine Bewegung der Teilchen keine elektrische Arbeit mehr zu leisten hat, so daß die Teilchen nunmehr der Gravitation folgend, sich senken und ausflocken können.

In deutlicherer Weise konnte G. BREDIG[2] den Zusammenhang der Teilchenladung mit der Beständigkeit des Kolloidgebildes erläutern, indem er außer auf die eben erörterten Beobachtungen auf den gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung zweier Medien gegeneinander und ihrer Potentialdifferenz hinwies.

LIPPMANN[3] hatte nachgewiesen, daß beim System Quecksilber-Schwefelsäure sich eine Beziehung zwischen elektrischen Ladungen und Oberflächenspannungen finden ließ. Wurden die ersteren als Abszissen, die letzteren als Ordinaten eines rechtwinkligen Koordinatensystems verzeichnet, so ergab sich eine kontinuierliche Kurve, die bei etwa 1 Volt ein Maximum zeigte. — HELMHOLTZ[4] zeigte dann, daß jeder Änderung der elektrischen Energie eine gleichgroße Änderung der Oberflächenenergie entspreche. Ist s die Fläche, γ die Oberflächenspannung des Quecksilbers, ferner π die Potentialdifferenz zwischen Metall und Flüssigkeit, ε die elektrische Ladung, so besteht die Beziehung:

$$-s \cdot \partial\gamma = \varepsilon \cdot \partial\pi$$

$$\frac{\partial\gamma}{\partial\pi} = -\frac{\varepsilon}{s} .$$

Wird $\frac{\partial\gamma}{\partial\pi} = 0$, erreicht also die Oberflächenspannung ein Maximum, so besitzt nach HELMHOLTZ das Quecksilber keine elektrische Ladung.

[1] Z. phys. Ch. **33**. 385—400. 1900. — [2] l. c. — [3] Ann. chim. phys. (5) **5**. 494 1875; Ann. (2) **149**. 547. 1873. — [4] Ann. Phys. (3) **7**. 337. 1879.

SELMI[1] hatten schon früher bezüglich d sicht Ausdruck gegeben.

Die Versuche P. EBELLS[2] über d sionen durch Salzlösungen gaben zuerst einen Vergleich der kolloidalen Sole sich, wie bereits erwähnt wurde, die der Boden der Lösungstheorie völlig des Verhaltens der Suspensionen eine

Doch wurde dieser Standpun R. ZSIGMONDY[3] vertrat, wie oben (p. hydrosol sei eine wahre Lösung und Gebilde wohl Heterogenität bestehe, durch das Wort „Zerteilung" als zeichnet werden soll.

Es ist allerdings fraglich, ob nung „Suspension" in der Kolloid finden wird. Seitdem die Ultramikr sionen der Einzelteilchen zu geben verständnisses durch die Übertragu loidalen Sole kaum mehr nahe. Begriff wie „Suspension"; auch ein Elektrolytzusatz ausgefällt wird. Gerade das „Schwebendbleiben de Solzustand charakteristisch ist, w gekennzeichnet.

Hatten u. a. K. STOECKL u ZSIGMONDYS, das Goldhydrosol se schäftigten sich C. BARUS und E. Zeitpunkte mit der Frage nach den Suspensionscharakter dieser vorhoben. Bezüglich der Grö Ansicht Ausdruck, daß Partikel noch weniger Molekülen bestehe Inhomogenität zeigen, seien na scheiden.

Wie schon erwähnt wi Ladung der inhomogenen Teilch geführt, welche durch die älte reicht werden konnte.

Es bietet sich daher G elektrischen Ladung der Kolloi

a) Theor

Verfolgt man die vers agulation kolloidaler Lösungen dieses Vorganges mit elektris

Einerseits wurde gezeigt

bemerkt wird, nach OSTWALD ein Differenzen zwischen Metallen und bei der die Oberflächenspannung — ein Maximum erreicht, würde Potentialunterschied zwischen Hg und konnte V. ROTHMUND[1] z. B. die amalgam, Wismutamalgam, Kupfer- silber in Lösungen seiner komplexen

Komplexe der bisher angedeuteten Theorie. Im isolelektrischen Punkt Unbeständigkeit der Kolloide kennzeichnet: Betrachtung von HELMHOLTZ die gegenseitige Es erklärt sich daher, daß gerade die Einflüsse dieser maximalen Oberflächen- fläche zustreben, die eben durch Zu- Beeinflussung der elektrischen Potential- durch Ionenzusatz läßt sich, wie BREDIG W. NERNST[2] ausgesprochenen Prinzips er- wie jede andere Molekülgattung einen zwei Phasen. Sind diese Koeffizienten verschieden, so beeinflußt diese Ver- spannung und Potentialdifferenz der welcher das Kation löslicher ist als Kation positive Ladung erhält. War in vorhanden, so würde sie vergrößert, müßte auch die gegenseitige Ober- oder zunehmen. Dieses Prinzip erklärt von HARDY den vorwiegenden Einfluß auf + geladene Kolloide. die früher (p. 44) erwähnten Unter- ganz geringfügige Zusätze gewisser der Ladung von suspendierten und beeinflussen vermögen. H-Ion erhöht OH′-Ion jene negativ geladener

Ausführungen PERRINS,[3] die sich nun wesent- anschließen, vermögen daher H·-Ionen negativ geladene kolloidale Lösungen zu setzten Ionen vermindern jedoch die falls sich hierbei völlige Entladung Kolloids ein.

Vorganges gelangt PERRIN zu denselben (s. oben) hierfür als maßgebend er- daß die Oberflächenspannung an sich auf wirkt, jedoch in ihrer dahinzielenden Kräfte paralysiert wird. Die be- und Flüssigkeit ist demnach für die end; PERRIN bezeichnet sie daher als Lösung. Verschwindet sie (wird reicht), so bewirkt die Oberflächenspannung

[1] Ann. Chim. Phys. (3) 28 ... [3] Ann. 301. 29—54. 1898; Z. ... Kolloide." p. 8. — [5] Z. phys. Ch. ... Ch. 8. 278—298. 1891. ... [2] Z. phys. Ch. 9. 130. 1892; 13. 531. 1894.

b) Theorie von Freundlich.

Auf Grund experimenteller Untersuchungen über die Ausfällung kolloidaler Lösungen durch Elektrolyte kommt H. FREUNDLICH [1] zu theoretischen Folgerungen, die in manchen Punkten von den Anschauungen BREDIGs abweichen. Aus thermodynamischen Betrachtungen, die LUTHER anstellte, ergibt sich die Folgerung, daß die Potentialdifferenz an der Grenzfläche zweier Medien beim Verteilungsgleichgewicht von den absoluten Konzentrationen des Elektrolyten unabhängig sei. Wäre daher, wie BREDIG annimmt, die durch Verschiedenheit des Teilungskoeffizienten entstehende Potentialdifferenz für den Fällungsvorgang maßgebend, so müßte jeder fällende Elektrolyt unabhängig von seiner Konzentration das Sol ausflocken. Diese Forderung steht mit der vielfach erwiesenen Tatsache, daß ein bestimmter „Schwellenwert" überschritten werden muß, um den Eintritt der Koagulation zu bewirken (vgl. p. 47), im Widerspruch, ebenso mit FREUNDLICHs Beobachtungen, daß Salzmengen, welche wenig oberhalb dieses Wertes liegen, nur sehr langsam und unvollständig ausflocken.

Diese theoretische Betrachtung läßt eine gewisse Abänderung der bisher gegebenen Ansichten nötig erscheinen; einige experimentelle Ergebnisse zeitigten ferner Tatsachen, die sich mit den bisher erörterten Theorien ebensowenig vereinbaren ließen. Es zeigte sich nämlich, daß die Schnelligkeit, mit welcher die Salzlösung dem Sol zugefügt wird, von großer Bedeutung für den Verlauf des Fällungsvorganges ist.

Ein bestimmtes Arsensulfidsol wurde zum Beispiel von einer gewissen Menge Bariumchlorid in Lösung, die auf einmal zugesetzt wurde, in zwei Stunden völlig ausgefällt. Wurde dieselbe Menge Bariumchlorid, jedoch in kleinen Anteilen, die jedesmal in längeren Zwischenräumen zugefügt wurden, verwendet, so erwies sich nunmehr zwei Stunden nach vollendetem Zusatz des gesamten Quantums die Fällung als unvollständig; es mußte, um vollständige Ausflockung zu bewirken, noch eine weitere Menge Salzlösung zugefügt werden, die umso größer sein mußte, je langsamer der Zusatz der ersten Salzmengen erfolgt war. Es hat also den Anschein, als ob das Sol sich durch langsameren Salzzusatz sich an dessen Wirkungen „gewöhnen", gewissermaßen unempfindlicher würde. Ähnliches ließ sich auch bei den Solen des Ferrihydroxyds und Platins erweisen.

Derartige zeitliche Einflüsse lassen sich nun auf Grund von Theorien, nach welchen nur statische Gleichgewichtsverhältnisse eine Rolle spielen, gar nicht erklären, sondern nur durch einen zeitlichen Vorgang, der ähnlich wie die Diffusion verläuft. BREDIG hatte ja, wie bereits erwähnt wurde (p. 150), das NERNSTsche Prinzip der Ionendiffusion zur Erklärung herangezogen, doch mußten, um die oben erörterten theoretischen Einwände sowie besonders die einseitige Bevorzugung eines Ions genügend erklären zu können, hierzu gewisse hypothetische Annahmen gemacht werden.

Wird nämlich angenommen, daß die Oberfläche des kolloidal gelösten Stoffes gewissermaßen „halbdurchlässig" für verschiedene Ionen sei, indem sie die Wanderungsgeschwindigkeit des entgegengesetzt geladenen Ions vergrößert (und zwar umso mehr, je höherwertig das Ion ist), während sie die Wanderungsgeschwindigkeit des gleichgeladenen Ions verkleinert (für dieses also undurchlässig ist), so findet der ganze Komplex von Erscheinungen folgende Deutung.

Die Teilchen eines Arsensulfidsols tragen zum Beispiel negative Ladung; die Grenzfläche würde nach der eben gegebenen Hypothese für Kationen leicht durchlässig sein, hingegen die Wanderungsgeschwindigkeit der Anionen verkleinern. Durch dieses Vorauseilen der Kationen entsteht nun eine Potentialdifferenz, die

[1] Z. phys. Ch. **44**. 129—160. 1903.

der ursprünglich vorhandenen entgegengesetzt ist, so daß die gesamte Potentialdifferenz an der Grenzfläche abnimmt; hierdurch wird die Oberflächenspannung vergrößert und es kommt zu der von BREDIG erläuterten Verkleinerung der Oberfläche durch Zusammenflocken. Da die Wanderungsgeschwindigkeit höherwertiger Kationen in höherem Maße vergrößert wird, muß auch die durch Diffusion entstehende Potentialdifferenz mit der Wertigkeit des Kations zunehmen. Um daher gleiche Beeinflussung des Fällungsvorganges zu veranlassen, muß die Konzentration höherwertiger Kationen entsprechend geringer sein.

Für Ferrihydroxydsol, dessen Teilchen positive Ladung tragen, gelten demnach die entgegengesetzten Bedingungen: Durchlässigkeit der Grenzfläche für Anionen, Undurchlässigkeit für Kationen, einseitiger Einfluß der Anionen und ihrer Wertigkeit. Die Ergebnisse des Experiments bestätigten auch hier mehrfach die Forderungen der Hypothese.

So befriedigend sich durch diese Theorie zahlreiche Tatsachen erklären lassen, können eine Reihe experimenteller Beobachtungen auch auf Grund dieser Annahmen nicht gedeutet werden. So ist z. B. nach FREUNDLICHs Beobachtung auch den spezifischen chemischen Eigenschaften der fällenden Stoffe ein wichtiger, jedoch noch unaufgeklärter Einfluß zuzuschreiben. —

c) Theorie von Billitzer.

Die Theorien J. BILLITZERs nehmen von Experimentaluntersuchungen ihren Ausgang, welche zu dem Zweck unternommen wurden, um die Gesetze der Änderung von Potentialdifferenzen feiner Metallteilchen gegen ein flüssiges Medium durch verschiedenartige Zusätze festzustellen und damit neue Gesichtspunkte zur Beurteilung der HELMHOLTZschen Hypothese der elektrischen Doppelschicht (vgl. p. 38) zu gewinnen.

Von den Versuchsergebnissen [1] dieser Arbeiten ist zunächst die Tatsache hervorzuheben, daß Zusätze von Nichtelektrolyten (Alkohol, Formaldehyd) die Kataphorese von kolloidalem Platin gegen das Medium wesentlich beeinflussen. Es gelingt sogar bei bestimmten Alkohol-Wassermischungen (z. B. 3—4 Alkohol : 1 Wasser) diese Wanderung zum Verschwinden zu bringen, bei anderen Zusammensetzungen die Richtung der Wanderung umzukehren. Andererseits bewirken gewisse Salze, die weder hydrolytisch gespalten sind, noch Oxydations- oder Reduktionswirkungen ausüben (z. B. KCl) beinahe keine Änderung derselben und damit nach BILLITZERs Ansicht der Potentialdifferenz.

Andere Untersuchungen [2] haben gezeigt, daß polarisiertes Quecksilber seine maximale Oberflächenspannung nicht beim Verschwinden der Potentialdifferenz gegen die Lösung, sondern bei einem um etwa $^3/_4$ Volt hiervon entfernten Potential zeigt.

Für die Theorie der Kolloide haben diese Ergebnisse aus folgenden Gründen Wichtigkeit: Zusatz des Nichtelektrolyten Alkohol vermag ein Kolloid „isoelektrisch“ zu machen: trotzdem wird dieses nicht instabiler, wie die früher erwähnten Theorien von HARDY und BREDIG fordern würden. Zusatz von gewissen Elektrolyten (KCl) beeinflußt hingegen nach BILLITZER die Potentialdifferenz beinahe gar nicht, trotzdem tritt Ausfällung ein.

Nach jenen oben erörterten Theorien müßte ferner die Instabilität eines Kolloids durch Verminderung der Potentialdifferenz bewirkt werden. Es zeigte sich jedoch, daß kolloidales Platin, das mit durchgeleitetem Wasserstoffgas beladen wurde, bei Zusatz von Alkali eine Erhöhung der Potentialdifferenz, sauerstoffbeladenes Platin durch Alkalizusatz zunächst eine Verminderung bis

[1] Wien. Ber. **112.** 95—139. 1903. — [2] Wien. Ber. **111.** 1393—1432. 1902; **113.** 1159—1207. 1904; Z. phys. Ch. **45.** 307—330. 1903.

Nullpunkt, dann ebenfalls eine Erhöhung bei wachsenden Säurezusätzen nnen ließ; trotzdem nahm jedesmal die Instabilität dieser Sole (die Ko- ıtionsgeschwindigkeit) bei wachsendem Elektrolytgehalte zu.

Da nun nach dem oben Gesagten der „isoelektrische" Punkt auch nicht dem der maximalen Oberflächenspannung zusammentrifft, versucht BILLITZER Theorien von HARDY und BREDIG durch gewisse hypothetische Annahmen rgänzen.

BILLITZERS Theorie will eine für alle Fällungswirkungen bei kolloidalen ngen geltende allgemeine Erklärung finden. Um hierzu zu gelangen, e zunächst die Frage des elektrischen Gegensatzes der Kolloidteilchen gegen Medium entwickelt, wobei es notwendig erschien, die HELMHOLTZsche Theorie elektrischen Doppelschicht in gewisser Hinsicht zu modifizieren.

In kurzen Zügen wurden die Prinzipien derselben schon früher (p. 38) elegt. Es mögen im folgenden die Annahmen, welche die elektroosmotischen gungserscheinungen erklären sollen, neuerlich erörtert werden.

Die HELMHOLTZsche Theorie geht zur Erklärung der Kataphorese von nden Vorstellungen aus: Im elektrischen Stromgefälle verschieben sich die gungen der Doppelschicht zueinander; da nun die Flüssigkeit nicht völlig rt, gibt der Teil der Doppelschicht, welcher in die Flüssigkeit fällt und sich entgegengesetzt geladenen Anteil entfernt hat, seine Ladung an andere sigkeitsteilchen ab, die dem suspendierten Körper näherliegen. Durch den uß des Potentialgefälles rückt der suspendierte Körper im selben Maße vor, ler andere Teil der Doppelschicht ihm nachrückt.

Diese Erklärung von HELMHOLTZ bietet nun gewisse Schwierigkeiten, be- ers kann die Hypothese des Nachrückens der Teile der Doppelschicht und des chiebens der beiden Belegungen durch so geringe mechanische Kräfte, wie ei den Strömungströmen wirksam sind, mit der Vorstellung schwer verein- werden.

BILLITZER macht daher die hypothetische Annahme, daß die beiden Be- ıgen der Doppelschicht nicht erst durch eine Potentialdifferenz auseinander- ıoben werden, sondern daß schon vor dem Durchgange des Stromes eine solche ung besteht, indem geladene Flüssigkeitsteilchen der äußeren Doppelschicht ie Flüssigkeit diffundieren. Es heben sich nun die Ladungen der Doppel- htbelegungen nicht mehr völlig auf, so daß suspendierter Körper und die er Flüssigkeit enthaltenen geladenen Teilchen (die von der „Dissoziation" Doppelschicht stammen), entgegengesetzt gleiche freie Ladungen enthalten. suspendierten Teilchen verhalten sich also in gewissem Sinne wie Ionen.

Nach diesen Voraussetzungen würde sich der Vorgang des Ausfällens idaler Lösungen folgendermaßen darstellen: Vereinigen sich geladene Teilchen omplexen, so vermindert sich ihre Kapazität; hierdurch wird eine Erhöhung Potentials, also bei konstanter Elektrizitätsmenge in einem isolierenden lium eine Erhöhung der freien Energie bedingt. Da sich ein derartiger gang nach den Hauptsätzen der Thermodynamik nicht „von selbst" abspielen ı, sind Sole in isolierenden Medien besonders stabil. Derartige Sole können r nur dann ausgeflockt werden, wenn die molekularen Anziehungskräfte, Gravitation und die Tendenz der Körper zur Oberflächenverkleinerung orherrschen, daß sie durch die Ausflockung zusammen doch eine Abnahme freien Energie herbeiführen. Dies ist bei mechanischen Suspensionen, ferner Kolloiden, die geringe oder gar keine Potentialdifferenz zwischen Teilchen Flüssigkeit besitzen, der Fall.

Ist das Medium jedoch ein Elektrolyt, so läßt sich der Vorgang ndermaßen darstellen. Jedes Ion trägt eine elektrische Ladung, welche die einzelnen Partikeln erheblich übertrifft. Trugen die Teilchen infolge ent- chender „Dissoziation der Doppelschicht" (vgl. oben) z. B. negative Ladung,

so werden sich viele derselben um ein Kation scharen, bis der gesamte Komplex elektrisch neutral ist. Der Vorgang repräsentiert eine Arbeitsleistung, ist daher mit einer Verminderung der freien Energie verbunden und kann sich also von selbst abspielen. Wenn die Komplexe, welche sich derartig bilden, eine gewisse kritische Größe erreichen, können sie der Schwerkraft folgend ausfallen. Die Ionen bilden also gleichsam „Kondensationskerne“, um die sich die entgegengesetzt geladenen Teilchen scharen.

Nach der oben erörterten modifizierten Vorstellung der Doppelschicht ist die „Ladung“ des suspendierten Körpers einer Diffusion geladener Teilchen in die Flüssigkeit zuzuschreiben. Während nun, wie oben gesagt wurde, z. B. negativ geladene Kolloidteilchen sich um ein Kernkation kondensieren, bleibt der positiv geladene Anteil der Doppelschicht in der Lösung zurück.

Unter den bisher gemachten Voraussetzungen können einige charakteristische Eigenschaften von Kolloiden in folgender Weise gedeutet werden:

Der Einfluß der Leitfähigkeit (Ionenkonzentration) des fällenden Ions auf die Geschwindigkeit des Fällungsvorganges (p. 50), die Tatsache, daß in reinem Wasser, einem der allerschlechtesten Elektrolyten, die Sole sehr haltbar sind, der Umstand ferner, daß immer das entgegengesetzt geladene Ion für die Fällung maßgebend ist — alle diese Tatsachen finden ohne weiteres durch entsprechende einfache Überlegungen ihre Aufklärung.

Es erhellt ferner, daß Sole um so stabiler sind, je kleiner ihre Teile sind, da dann die Wahrscheinlichkeit, daß zahlreiche Teilchen zusammentreten, geringer wird; daß aus ähnlichen Gründen verdünntere Kolloide eine größere Fällungsgrenze haben, als konzentriertere; daß der Schwellenwert gleicher Elektrolyte für mechanische Suspensionen kleiner ist als für kolloidale Sole, denn die ersteren enthalten schon von Haus aus größere Teilchen.

Allzu schwach und sehr stark geladene Kolloide werden relativ am stabilsten sein; die ersten, weil die Zahl der zu sammelnden Teile groß ist; die zweiten, weil sie sehr klein bleibt. Im „isoelektrischen“ Punkte kann unter Umständen diesen Gründen zufolge sogar ein Maximum der Stabilität auftreten, wie sich tatsächlich aus Beobachtungen ergibt, die W. Flemming[1] über die Gerinnungsgeschwindigkeit von Kieselsäuresol mit verschiedenen Alkali- und Säurezusätzen angestellt hatte.

Besonders hervorzuheben sind unter Zugrundelegung der entwickelten Vorstellungen die Vorgänge der Adsorption des fällenden Ions durch das ausfallende Gel (vgl. p. 52), welche nach Billitzer dadurch erklärt werden sollen, daß das fällende Ion die Rolle eines Kondensationskernes spielt. Das negativ geladene As_2S_3 adsorbiert ausfällende Kationen (Ba aus $BaCl_2$, S. E. Linder und H. Picton[2]; Ca aus $CaCl_2$, Sr aus $SrCl_2$, W. R. Whitney und G. E. Ober[3]); ebenso adsorbieren negativ geladene mechanische Suspensionen z. B. Cu aus $CuSO_4$ (W. Spring[4]). Versuche von Billitzer zeigten, daß die Adsorption tatsächlich während der Koagulation stattfindet; denn wurden zu Solen von As_2S_3 oder Pt zunächst kleine Mengen von Schutzkolloid und nachträglich Elektrolyte gefügt, so fand keine Adsorption statt.

Die Tatsache, daß verschiedene Metalle im Gel im Verhältnis ihrer chemischen Äquivalente vertretbar sind (vgl. p. 51) läßt sich auf Grund der erörterten Prinzipien leicht verstehen. Sie führt zu der weiteren Folgerung, daß die Menge der beim Fällungsvorgange mitgerissenen Ionen, und ihr entsprechend auch die eventuelle Titeränderung der Lösung, Aufschluß über die Größe der Ladung eines Kolloids gibt, da die Fällung unter elektrischer Neutralisation verläuft.

Inwiefern diese Überlegung für die Erkenntnis des gegenseitigen

[1] Z. phys. Ch. **41.** 427—457. 1902. — [2] Journ. Chem. Soc. **67.** 63. 1895. — [3] Journ. Americ. Chem. Soc. **23.** 842—863. 1902. — [4] Arch. des scienc. phys. et natur. (4) **10.** 305.

Fällungsvorganges von Kolloiden von Wichtigkeit ist, wurde bereits an anderer Stelle (p. 78) kurz gezeigt.

Einige Anomalien können ferner einer befriedigenden Erklärung zugeführt werden, so z. B. die experimentellen Ergebnisse von G. QUINCKE,[1] wonach auch Nichtelektrolyte auf Sole und Suspensionen fällende Wirkung ausüben, wenn man annimmt, daß durch die Änderungen der Potentialdifferenz, welche Zusätze von Nichtelektrolyten hervorrufen, verschiedenartig geladene Teilchen der Suspension entstehen, welche zusammentreten, oder daß das System den isoelektrischen Punkt erreicht.

Auch der Vorgang der Peptisation, also der Rückversetzung eines Gels in den kolloidal gelösten Zustand findet, wie bereits früher (p. 79) gezeigt wurde, nach diesen Prinzipien eine verständliche Deutung.

Es läßt sich allgemein sagen, daß Fällungen von Kolloiden eintreten, wenn entgegengesetzt geladene Ionen oder Kolloidteile die ursprüngliche Ladung des zu fällenden Kolloids neutralisieren, daß umgekehrt Wiederauflösung von Gelen stattfindet, wenn Zusätze es bewirken, daß die im Gel vorhandenen Bestandteile gleichen Ladungssinn annehmen, indem gewissermaßen einer der beiden Anteile des Gels umgeladen wird. Unter „Bestandteilen des Gels" sind hierbei einerseits die ursprünglich kolloidal gelöste Substanz, andererseits der im Verlauf der Koagulation hinzugetretene Stoff, also z. B. fällendes, adsorbiertes Ion bei der Koagulation durch Elektrolyte, bzw. fällendes zweites Kolloid bei gegenseitiger Kolloidfällung verstanden. Dieses Prinzip vermag nicht nur die einfache Koagulation durch Elektrolyte, sondern auch viele komplizierte Fällungs- und Lösungsvorgänge zu erklären.

Die folgende Zusammenstellung verschiedener Versuchsergebnisse, die, trotzdem sie völlig differierenden Klassen von Kolloiden angehören, durchwegs beste Übereinstimmung mit den Forderungen der Theorie zeigen, läßt diese Beziehungen klar hervortreten. In der ersten Kolumne ist das Kolloid I, in der zweiten der fällende Bestandteil (Ion oder Kolloid, bzw. Suspension, II), angegeben, die Zeichen + oder — bedeuten den Ladungssinn. In der nächsten Kolumne ist, falls Wiederauflösung des Komplexes I + II beobachtet wurde, die Substanz angegeben, welche eine solche bewirkte, die darauffolgende Ziffer zeigt an, welche der beiden Komponenten durch diesen Zusatz „umgeladen" wurde; endlich wird angegeben, welche Ladung die neu entstandene kolloidale Lösung trägt.

Kolloid I	gefällt durch II	wiedergelöst durch	umgeladen	Ladung des neuen Kolloids
Eisenoxydhydrosol +	Gelatine mit NH_3 —	Alkali oder Ammoniak	I	—
„	As_2S_3 —			
„	Sb_2S_3 —			
„	Au —	Säure	II	+
Kieselsäure mit NH_3 —	Kation +	Säure	I	+
Kieselsäure mit HCl +	Anion —	Alkali	I	—
Methylorange, neutral —	Kation +	Säure	I	+
Bismarckbraun +	As_2S_3 —	Säure	II	+
„	Methylorange, neutral —	Säure	II	+
Eosin —	Methylorange, sauer +	Alkali	II	—
Fuchsin +	As_2S_3 —	Ammoniak		

[1] Ann. Phys. (4) 7. 57. 1902.

Diese Angaben zeigen zur Genüge die durchgreifende Analogie im Verhalten der verschiedensten Kolloide; selbst die sonst völlig unerklärlichen Erscheinungen, daß bestimmte Kombinationen von Kolloiden sich nicht ausfällen, ergeben nur neue Stützen für die besprochene Theorie. Derartige Kombinationen, deren beigefügter Ladungssinn sogleich das Verhalten erklärt, sind z. B.:

Gelatine mit Eisenoxydhydrosol (+) bleibt mit NH_3 klar, das ganze Gemenge wird umgeladen (—).[1]

Gelatine mit Eisenoxydhydrosol und NH_3 (—) bleibt mit Goldhydrosol (—) klar.[2]

Auch die Schutzwirkungen, welche organische Kolloide bewirken, sucht BILLITZER auf Grund dieser Annahmen zu erklären. Nach den Vorstellungen von H. BECHHOLD (vgl. p. 57) kommt die Schutzwirkung durch Umhüllung der kleinen instabilen Teilchen mit einer Schicht stabilen Kolloids zustande. Die Beobachtung jedoch, daß Gelatine z. B. sowohl entgegengesetzt als auch gleichsinnig geladene Teilchen schützt, entspricht nach BILLITZER nicht völlig diesen Annahmen, denn sonst müßte die Gelatine auch gleichgeladene Teilchen umhüllen, von denen sie elektrostatisch abgestoßen werden muß. Es soll vielmehr nach BILLITZER die Vorstellung berechtigt sein, daß bei gleichem Ladungssinn das Schutzkolloid sich mit dem geschützten Kolloid in das fällende Ion teilen muß; da das erstere infolge seiner bedeutend höheren Fällungsgrenze eine viel größere Menge in Anspruch nimmt, ist es ebenso, als würde durch seine Gegenwart der Schwellenwert erheblich gesteigert, indem die Wirkung der fällenden Ionen so gleichsam gelähmt wird. Bei entgegengesetztem Ladungssinn von Kolloid und Schutzkolloid wird hingegen eine Vereinigung von größeren Komplexen stattfinden, deren Stabilität von ihrer Ladung und Größe abhängt.

Inwiefern die Theorie BILLITZERS für die Erklärung der Tatsachen der Eiweißfällungen benutzt worden ist, wurde an anderer Stelle (vgl. p. 79) gezeigt.

d) Theorie von Quincke.

Die nunmehr zu erörternde Theorie wurde den Suspensionstheorien untergeordnet, obgleich sie in vielen Punkten in gewissem Gegensatz zu den Ergebnissen der bisher dargelegten Vorstellungen steht. Während diese von der Annahme ausgehen, daß die kolloidalen Lösungen äußerst kleine Teilchen enthalten, die eine Heterogenität des Systems bedingen, ohne über die Natur dieser kleinen Massenteilchen näheres auszusagen, hat G. QUINCKE in einer ausgedehnten Reihe von Experimentaluntersuchungen die materielle Beschaffenheit und Bildung dieser kleinen Teilchen erforscht.

An anderer Stelle (p. 93) konnten schon die Vorstellungen erwähnt werden, die QUINCKE den Ausflockungserscheinungen mechanischer Suspensionen zugrunde legte. An der Oberfläche zusammengeflockter Trübungen konnte von ihm in vielen Fällen eine ölartige, klebrige Flüssigkeit beobachtet werden, während die Trübung selbst bei der Aggregation zu zelligen, halbflüssigen Gebilden zusammentrat, die in charakteristischer Weise aus Wänden gebaut waren und allmählich in den festen Zustand übergingen. Derartige Zellgebilde hat dieser Forscher nicht nur bei mechanischen Trübungen,[3] sondern bei zahlreichen amorphen Niederschlägen unlöslicher anorganischer Fällungen[4] und organischer Kolloide[5] beobachtet. Eine besondere Bedeutung legt QUINCKE der Oberflächenspannung an der Grenze der sich ausscheidenden ölartigen Flüssigkeit A und der wässrigen Flüssigkeit B bei,

---

[1] Vergl. hierzu die Angabe der obigen Tabelle: Eisenoxydhydrosol (+) mit Gelatine und NH_3 (—) fällt aus. — [2] Goldsol (—) wird durch Eisenoxydhydrosol (+) gefällt. — [3] Ann. Phys. (4) **7**. 57—96. 1902. — [4] Ann. Phys. (4) **7**. 631—682, 701—744; **9**. 1—43, 793—836. 1902. — [5] Ann. Phys. (4) **11**. 449—488. 1903.

ihrem Einfluß soll der Zusammentritt von A zu den Wänden und Schaumzellen zugeschrieben werden, denn geringe Mengen fremder Substanzen beeinflussen diese Oberflächenspannung wesentlich und ändern die Viskosität, Erstarrungsgeschwindigkeit und Anordnung der festwerdenden Substanz A beträchtlich.

Daß anorganische Kolloide sich ähnlich verhalten wie die bisher bezeichneten Gebilde, hat QUINCKE beim Eintrocknen von Solen auf Glasplatten oder Quecksilber beobachtet. Die Hydrosole der Kieselsäure, des Eisenoxyds, Arsensulfids und Schwefels zeigten hierbei unter dem Mikroskop charakteristische Lamellen, Schaumwände und Körner.

Der Zustand der kolloidalen Lösung würde demnach in völliger Analogie mit der graduellen Ausscheidung irgend eines unlöslichen Körpers aus einem flüssigen Medium sich dadurch charakterisieren, daß zwei Lösungen entstehen, eine viskose Lösung A, die viel feste in wenig flüssiger Substanz gelöst enthält und eine Lösung B, die wenig feste Substanz in viel Flüssigkeit gelöst enthält. An der Grenze von A und B besteht eine gewisse Oberflächenspannung. Die graduelle Abtrennung der beiden Lösungen bis zur völligen Erstarrung von A vollzieht sich dann nach den oben (p. 94) gegebenen Grundsätzen.

Von diesen Voraussetzungen ausgehend, können die Eigenschaften der Kolloide folgende Deutung finden:

Die Erschwerung der Diffusion beruht auf der beginnenden Bildung kleiner Schaumblasen, die nicht durch die Poren des Dialysators zu dringen vermögen. — Die Siede- und Gefrierpunktskonstanz des Lösungsmittels ließe sich daraus erklären, daß nur die Flüssigkeit B, nicht die Natur und Menge von A, für die Zustandsänderung maßgebend ist. — Die Koagulation beruht auf einem allmählichen Zusammenfließen der Schaumwände von A durch Verdunstung von Wasser, mechanische Erschütterungen oder periodische Ausbreitung einer fremden Flüssigkeit C an der Grenzfläche AB, wodurch Änderung der Oberflächenspannung eintritt. Daß C ein Elektrolyt sein müsse, stellt QUINCKE auf Grund von Versuchen in Abrede (vgl. p. 60 u. 103). Die Notwendigkeit der Überschreitung eines Schwellenwertes erklärt er dadurch, daß die infolge Änderung der Oberflächenspannung auftretenden Ausbreitungsbewegungen eine gewisse Energie besitzen müssen, um die schwebenden Teilchen von B zu vereinigen.

Die kolloidalen Gele bestehen hiernach aus Schaummassen flüssiger oder halbfester Lamellen von A mit mehr oder weniger B; sind die Wände flüssig, so kann Wasser oder Flüssigkeit diffundieren, das Gebilde ist quellbar. Bei der graduellen Erstarrung von A entsteht eine steife, feste Gallerte.

Die Peptisation könnte so erklärt werden, daß die fremde Flüssigkeit C unter Umständen eine Zerteilung der ausgeschiedenen Schaummassen bewirkt, indem die Wände platzen und wieder einzelne Kugeln und Blasen von A entstehen.

Die Ansichten QUINCKES nähern sich in mancher Hinsicht den Absorptionstheorien. Da ihnen zufolge jedoch der Einfluß der elektrischen Potentialdifferenz zwischen kolloidalen Teilchen und Flüssigkeit nicht berücksichtigt, sondern sogar vielfach bestritten wird,[1] können durch sie verschiedene Eigenschaften der kolloidalen Materie nicht befriedigend erklärt werden.

Es hat daher gelegentlich G. BREDIG[2] gegen die allgemeine Gültigkeit dieser Theorie Bedenken geäußert.

---

[1] Ann. Phys. (4) **7.** 57—96; **9.** 793—836, 969—1045. 1902; **12.** 1165—1168. 1903. — [2] Ann. Phys. (4) **11.** 218—222. 1903.

3. Die Adsorptionstheorie.

a) Theorie von van Bemmelen.

Nach den Vorstellungen J. M. VAN BEMMELENS entspricht die Abscheidung kolloidaler Gele dem Vorgange der Entmischung einer Lösung, also deren Trennung in zwei Schichten.

Eine homogene Mischung zweier Substanzen A und B kann durch verschiedene Umstände, besonders durch Temperaturänderung, in ein System zweier Phasen L_1 und L_2 übergehen, wobei L_1 eine Lösung von wenig B in viel A, L_2 eine solche von wenig A in viel B ist. Die Zusammensetzung der beiden Phasen hängt von Druck und Temperatur ab. Eine Temperaturerhöhung kann in gewissen Fällen Entmischung einer homogenen Lösung, in anderen Fällen Mischung von L_1 und L_2 bewirken.

Ist eine dritte Substanz C zugegen, so beeinflußt sie die Zusammensetzung von L_1 und L_2 sowie auch die Temperaturwirkung, ihre Anwesenheit kann an sich Entmischung, in anderen Fällen hingegen Mischung der Schichten bewirken.

Derartige Gleichgewichte wurden u. a. von B. ROOZEBOOM[1] und SCHREINEMAKERS[2] durch Anwendung der Phasenregel theoretisch klargelegt und experimentell realisiert.

Durch mikroskopische Untersuchung wurde nun einerseits festgestellt, daß die meisten kolloidalen Gele eine bestimmte Mikrostruktur besitzen, welche diese Gebilde als zusammenhängende, zellige Gewebe kennzeichnet (p. 89 und ff.). Andererseits konnte in ausführlicher Weise gezeigt werden, daß die Gelsubstanz nicht eine chemische Verbindung, sondern eine Absorptionsverbindung ist, also in variablen Verhältnissen aus dem sich ausscheidenden Körper und dem flüssigen Medium zusammengesetzt ist (p. 120 und ff.).

Bringt man diese Tatsachen mit den eben erörterten Grundsätzen des Entmischungsvorganges in Zusammenhang, so stellt sich die Abscheidung eines Gels einer festen Substanz A, die im flüssigen Medium B gelöst war, so dar, daß sich eine viskose, halbflüssige Lösung L_1 in Form zusammenhängender, wabiger oder zelliger Niederschlagsmembranen ausscheidet, in deren Gewebe die Lösung L_2 eingeschlossen ist. Nach dem oben Gesagten besteht L_1 aus einer Absorptionsverbindung von viel A mit wenig B, L_2 aus einer Lösung von wenig A in viel B.[3] Für die Zusammensetzung von L_1 und L_2 sind verschiedene Umstände, vor allem Temperatur, Druck und Anwesenheit fremder Substanzen maßgebend.

Ein kolloidales Sol wäre dann als Gebilde zu charakterisieren, in dem die Abtrennung von L_1 eben beginnt. Makroskopisch ist die eintretende Änderung nicht zu erkennen, nur die Opaleszenz deutet darauf hin, daß besondere Molekülkomplexe zur Abscheidung gelangen, welche zwar noch flüssig sind, dem System aber doch eine Art von Inhomogenität erteilen.

Die Koagulation stellt sich als weiter fortgeschrittene Trennung von L_1 und L_2 ab, wobei die halbflüssigen Teilchen von L_1 sich graduell zu gewebeartigen Gebilden zusammenschließen.

Unter Zugrundelegung dieser Vorstellungen würden sich die Eigenschaften der Kolloide in folgender Weise erklären.

Die Annahme, daß Sole nicht gewöhnliche Lösungen von A in B, sondern inhomogene Gebilde sind, welche Molekülkomplexe von L_1 in L_2 verteilt enthalten, erklärt es, daß kolloidale Lösungen den Gesetzen der in kristalloider

[1] Rec. d. Trav. Chim. Pays-Bas. **8.** 257—272. 1889. — [2] Z. phys. Ch. **22.** 93, 515; **23.** 649. 1897; zum Beispiel „Gleichgewichte im System: Wasser, Äther, Succinonitril; Wasser, Phenol, Kochsalz; Wasser, Benzoësäure, Succinonitril u. a. — [3] Daß die wässerige Lösung, die sich aus Gelatinegallerte auspressen läßt, tatsächlich immer Gelatine gelöst enthält, hat bereits HARDY (vgl. p. 63) erkannt.

Lösung befindlichen Moleküle nicht gehorchen können, daß sie also keinen oder nur einen minimalen osmotischen Druck ausüben, schwer diffundieren und beinahe kein elektrisches Leitvermögen besitzen.

Temperatursteigerung beeinflußt diese Gebilde in verschiedener Weise, indem sie in gewissen Fällen Wiedermischung (reversible Koagulation von Gelatine usw.), in den meisten Fällen jedoch Entmischung (Hitzekoagulation) bewirkt. Die Anwesenheit fremder Substanzen C wirkt nach dem oben erwähnten gleichfalls in verschiedenem Sinne, sie kann sowohl Entmischung (Koagulation durch Elektrolyte), wie Mischung (Peptisation) hervorrufen.

Die Eigenart des Gelgefüges erklärt zunächst die Permeabilität der Gele, indem andere Flüssigkeiten zwischen den Gewebeteilen von L_1 verkehren können, ja selbst L_2 zu ersetzen vermögen (Organogele). Die Austrocknung der Gele unter abnehmenden Dampfspannungen vollzieht sich, ihrem Charakter als Absorptionsverbindungen entsprechend, mit kontinuierlich abnehmender Geschwindigkeit (s. p. 120). Insofern die Gewebeteile von L_1 nicht durch tiefgehende Einflüsse (Glühen, Einwirkung fremder Substanzen usw.) völlig verändert wurden, sind sie fähig, nach dem Eintrocknen wieder die Flüssigkeit B oder auch eine andere Flüssigkeit in derselben Weise aufzunehmen, wie ursprünglich, also neuerdings das halbflüssige Gel zu bilden (Quellungsvorgang).

Ein dritter löslicher Stoff C, der bei der Trennung einer Lösung zweier Substanzen A und B in zwei flüssige Schichten L_1 und L_2 vorhanden ist, verteilt sich zwischen den beiden Schichten, wobei der Teilungskoeffizient von den verschiedensten Faktoren — Löslichkeit von C in A und B, Einfluß der Anwesenheit von B in L_1 und von A in L_2 auf die Löslichkeit von C in A und B, Menge von C — abhängig, also nicht konstant ist.

Die Gesetzmäßigkeiten dieses Vorganges sind für die Beurteilung der Adsorptionswirkung von Gelen von besonderer Wichtigkeit und VAN BEMMELEN vermochte zuerst die Adsorptionsvorgänge bei kolloidalen Gebilden dem Verständnisse zu erschließen, gleichzeitig den Zusammenhang dieser Erscheinungen mit den reinen Oberflächenwirkungen poröser und pulveriger Körper zu erkennen, was an früherer Stelle ausführlich gezeigt wurde (p. 129 und ff.).

Unter Umständen wird C nicht unverändert aufgenommen, sondern es wird gewissermaßen hydrolysiert, vorausgesetzt, daß B Wasser, L_1 also ein Hydrogel ist. Gemäß der chemischen Natur von A geht sodann der eine hydrolytisch abgespaltene Bestandteil von $\underbrace{C + HOH}$ in L_1, der andere bleibt in L_2 gelöst. Dieses Prinzip erklärt die Zersetzungen von Salzen bei der Adsorption, beziehungsweise die auswählende Adsorption eines Ions des koagulierenden Elektrolyten.

Die letzten Reste der adsorbierten Substanz C, bzw. eines durch Hydrolyse aus ihr entstandenen Anteils, werden von Gelen mit größter Intensität festgehalten, wie auch ein Hydrogel von L_1 die letzten Anteile von Wasser (B) bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht abgibt. Diese geringen zurückbleibenden Mengen vermögen wohl die Eigenschaften von L_1 wesentlich zu beeinflussen, doch bilden sie mit L_1 einen flüssigen Komplex in unbestimmten Verhältnissen, also eine Adsorptionsverbindung (vgl. p. 135). Weder in den Gelen, die L_1 in gewebeartig abgetrenntem Zustande, noch in den Solen, die L_1 in scheinbar homogener Verteilung enthalten, kann also ein geringer Gehalt an absorbierter Substanz als chemisch gebunden angesehen werden. Dieser Umstand ist in Hinsicht auf die später zu erörternden Theorien der chemischen Komplexe bemerkenswert.

Der Vorgang der Abtrennung von L_1 ist ein gradueller; ganz allmählich schließen sich die kleinen Teile zu größeren Komplexen zusammen, um schließlich das zusammenhängende Gewebe des Gels zu bilden. Hiermit hängt vielleicht

einerseits die Tatsache zusammen, daß kolloidale Sole in vielen Fällen nur beschränkte Haltbarkeit besitzen, also ohne äußere Wirkung mit der Zeit koagulieren, andererseits jedoch auch die Zeitwirkung auf das ausfallende Gel, die sich durch Abhängigkeit des Adsorptionsvermögens und der Struktur vom Alter und Zustand des Gels äußert.

Es ist ein wesentliches Verdienst der ausgedehnten Experimentaluntersuchungen VAN BEMMELENS, den Zusammenhang der Adsorptionserscheinungen durch kolloidale Gele zuerst erkannt und auf die Bildungsverhältnisse der Gele zurückgeführt zu haben. Zur weiteren Klarlegung dieser Tatsachen konnten dann mit Erfolg die Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchung des feineren Gelgefüges mit Vorteil herangezogen werden.

b) Theorie von Freundlich.

Neuerdings hat H. FREUNDLICH[1] versucht, durch gewisse hypothetische Vorstellungen die Ergebnisse der Forschungen über Adsorption mit jenen über den Mechanismus der Koagulation kolloidaler Lösungen in Einklang zu bringen.

Er geht von der Tatsache aus, daß Körper wie fein verteiltes Kohlenpulver und ähnlich auch kolloidal gelöstes Arsentrisulfid Lösungen basischer Farbstoffe, mit denen sie in Berührung stehen, zu spalten vermögen, indem sie die Farbbase adsorbieren, die Säure jedoch in der Lösung zurücklassen. Für die Verteilung der adsorbierten Farbbase zwischen den beiden Phasen gilt nach Versuchen, die FREUNDLICH in Gemeinschaft mit G. LOSEV (vgl. p. 139) angestellt hat, die früher angegebene, für Adsorptionsvorgänge als charakteristisch erkannte Beziehung:

$$\frac{x}{m} = \alpha \cdot c^{\frac{1}{\nu}} \; .$$

Hiernach ist anzunehmen, daß die beiden Ionen eines Salzes durch einen Körper unabhängig voneinander adsorbiert werden, wie überhaupt zwei oder mehrere verschiedene Stoffe, die sich in einer Lösung finden, ebenfalls gegenseitig ihre Adsorption nicht zu beeinflussen scheinen.[2] Da nun früher (p. 140) gezeigt wurde, daß die Reihenfolge, in welcher verschiedene Stoffe aus ihren Lösungen adsorbiert werden, von der Natur der adsorbierenden Substanz weitgehend unabhängig ist, kann angenommen werden, daß z. B. ein bestimmter Stoff (oder ein Ion) durch verschiedene Substrate, also z. B. Cellulose, anorganische Hydrogele usw., etwa gleich intensiv adsorbiert wird.

Es ist nun eine vielfach bestätigte Tatsache, daß die Koagulation einer kolloidalen Lösung mit der Adsorption des fällenden Elektrolyten, bzw. eines seiner Ionen einhergeht (vgl. p. 51, 133, 154). Da es sich nun bei der Koagulation, wie aus den früher erörterten Theorien hervorgeht, um eine Neutralisation der elektrischen Ladung der Kolloidteilchen handelt, wird es für den Mechanismus des Ausflockungsvorganges wesentlich sein, kennen zu lernen, welches Ion zugesetzter Salze durch das ausflockende Kolloid stärker adsorbiert wird und wie seine Teilchen ursprünglich geladen waren.

Liegt z. B. ein negativ geladenes Sol vor und adsorbiert dieses die Kationen aus bestimmten Salzlösungen stärker als die Anionen, so wird sich

[1] Z. f. Chem. und Ind. d. Koll. 1. 321—331. 1907. — [2] Beiläufig bemerkt, würde diese Annahme auch eine Erklärung für die vielfach beobachteten Zersetzungen von Salzen bei der Adsorption durch Kohle, Hydrogele (vgl. p. 111, 130) und dgl. bieten; daß die Farbstoffe aus ihren Lösungen im Verlaufe des Färbevorganges nicht unzersetzt aufgenommen werden, sondern daß z. B. aus Lösungen von basischen Farbstoffen die Farbbase an die Faser geht, während die Säure freibleibt, war eine wesentliche Stütze der „chemischen Färbetheorie“.

bereits bei sehr geringen Konzentrationen der betreffenden Lösung genügend Kation an der Oberfläche des Teilchens angehäuft haben, um dessen Ladung zu neutralisieren, also Koagulation zu bewirken. Je stärker mithin ein Kation adsorbiert wird, desto geringer ist die zur Fällung eines negativ geladenen Sols nötige Konzentration des betreffenden Elektrolyten.

Diese theoretische Annahme ließ sich experimentell nachprüfen, indem das Maß der Adsorption $\left(\text{also die adsorbierten Mengen } \frac{x}{m}\right)$ einer Reihe von Salzen organischer Basen mit einwertigem Kation durch Blutkohle bestimmt und hierauf der Fällungswert derselben Salze gegenüber dem Hydrosol von As_2S_3 ermittelt wurde. Deutlich zeigte es sich hierbei, daß zwischen der Adsorbierbarkeit und der fällenden Wirkung ein Parallelismus besteht, wie ihn die oben dargelegte Hypothese voraussieht.

Anders werden die Verhältnisse liegen, wenn ein negativ geladenes Sol das Anion eines gelösten Salzes stärker adsorbiert als das Kation. Es kann dann eine Neutralisation der negativen Ladung nur durch relativ bedeutende Elektrolytzusätze erfolgen, wenn außer den vornehmlich adsorbierten Anionen genügend viel Kationen an die Oberfläche des suspendierten Teilchens gelangt sind, um seine Ladung aufzuheben. Je intensiver das Anion adsorbiert wird, um so mehr wird es gewissermaßen den Platz auf der Oberfläche wegnehmen und um so höher wird der Schwellenwert für den betreffenden Elektrolyten sein müssen.

Tatsächlich äußern auch organische Säuren und ihre Alkalisalze, deren Anion erwiesenermaßen stark adsorbiert wird, gegenüber kolloidalem Arsentrisulfid nur sehr geringe fällende Wirkung.

Werden beide Ionen etwa gleich stark adsorbiert, so entstehen bei der Ausflockung Verhältnisse, welche sich unter gewissen Bedingungen auf die beiden ersten Fälle zurückführen lassen.

Da hiermit der Zusammenhang zwischen Adsorptionsfähigkeit von Ionen und ihrer koagulierenden Wirkung erkannt war, versuchte FREUNDLICH weiterhin, die für Adsorptionsvorgänge allgemein gültigen quantitativen Gesetze auf ihre Geltung hinsichtlich der Fällungsvorgänge von kolloidalen Lösungen zu prüfen. Um die mehrfach erwähnte allgemeine Adsorptionsgleichung auf diese anwenden zu können, muß angenommen werden, daß der Wert $\frac{x}{m}$ die von der Gewichtseinheit des koagulierten Kolloids mitgerissene Menge des Ions ist, welches die Ladung neutralisiert hatte. $\frac{x}{m}$ ist also gewissermaßen die für jedes Sol charakteristische Menge Kation (bzw. Anion), die zum Neutralisieren der negativen (bzw. positiven) Ladung eines Grammes des kolloidal gelösten Stoffes nötig ist. Sollen nun Beziehungen zwischen dem Fällungswert γ eines Salzes (also der eben zur Hervorrufung der Koagulation einer gegebenen Menge Kolloids in einer bestimmten Zeit erforderlichen Salzkonzentration) und den Größen der Adsorptionsgleichung gefunden werden, so kann zunächst angenommen werden, daß die Werte für c (also die Konzentration der Lösung nach der Adsorption) annähernd mit $\left[\gamma - \frac{x}{m}\right]$, der Konzentration des fällenden Elektrolyts γ vermindert um die während der Koagulation adsorbierte Menge $\frac{x}{m}$, parallel gehen.

Wird nun weiter die Voraussetzung gemacht, daß alle anorganischen Kationen in äquimolekularen Konzentrationen gleich stark adsorbiert werden, so müßte sich die Beziehung zwischen c und $\frac{x}{m}$ für alle (ein-, zwei- und drei-

wertige) Kationen durch dieselbe Adsorptionsgleichung, daher graphisch durch dieselbe Adsorptionsisotherme (s. p. 117) ausdrücken lassen.

Nun haben verschiedene Beobachtungen ergeben, daß bei der Koagulation negativ geladener Sole praktisch äquivalente Mengen Kation adsorbiert werden[1] (LINDER und PICTON, WHITNEY und OBER, vgl. p. 51 und 78). Es müssen sich daher die durch ein koagulierendes Sol adsorbierten Mengen, d. h. die $\frac{x}{m}$-Werte für ein-, zwei- und dreiwertige Kationen wie $1:\frac{1}{2}:\frac{1}{3}$ verhalten. Nun soll nach der oben gemachten Annahme dieselbe Kurve die Beziehungen zwischen $\frac{x}{m}$ und c ausdrücken. Ihre Gestalt (s. z. B. *OE* in Figur 17, p. 117) bedingt jedoch, daß z. B. Werten für $\frac{x}{m} = 4$, 2 und 1,3, welche als Ordinaten aufgetragen werden, Werte für c entsprechen, die überaus weit auseinander liegen. Mit anderen Worten: die c-Werte, und mit ihnen die Werte für $\left[\gamma - \frac{x}{m}\right]$ und daher (siehe p. 161) auch die γ-Werte, also die Fällungswerte verschiedener Kationen sinken rasch mit steigender Wertigkeit.

Diese Schlußfolgerung sagt jedoch dasselbe, was die früher (p. 48) dargelegte „Fällungsregel" vielfach experimentell nachgewiesen hatte. Es ergibt sich hiermit also auf Grund der quantitativen Adsorptionsgesetze eine interessante Möglichkeit zur Erklärung dieser Gesetzmäßigkeit, für welche seither die verschiedensten Annahmen herangezogen worden waren (vgl. WHETHAM, p. 50, BILTZ, p. 77).

Von einem Ausbau dieser Theorie, welche vorläufig nur in ihren Umrissen veröffentlicht wurde, dürfte eine wesentliche Förderung der allgemeinen theoretischen Ansichten der Kolloidforschung zu erwarten sein.

4. Die Verteilungstheorie.

Das Koagulieren einer Eiweißlösung durch Salzzusatz läßt sich in gewisser Hinsicht mit dem Aussalzen eines Stoffes aus seiner Lösung, also einer Bildung zweier Phasen, in welchen je drei Stoffe vertreten sind, vergleichen.[2]

K. SPIRO[3] hat auf Grund dieser Vorstellung eine Theorie der Kolloidfällung gegeben, deren Grundzüge im folgenden erörtert werden sollen.

Bei der Ausfällung eines Eiweißkörpers, sei es durch Zusatz von Neutralsalzen oder durch organische Fällungsmittel (Alkohol, Phenole), entsteht ein Fällungsprodukt, das in der Flüssigkeit teilweise löslich ist. Die Koagulation durch Neutralsalze charakterisiert sich dadurch, daß sie im Zusammenhang mit der fällenden Wirkung der Salzionen, mit der spezifischen Eigenart des Eiweißkörpers und den Konzentrationsverhältnissen steht. Die beiden Schichten, welche bei der Fällung entstehen, enthalten alle drei in Betracht kommenden Stoffe: Wasser, Salz und Eiweiß. Das Verhältnis Wasser zu Salz ist in der gefällten Schicht bei verschiedenen Temperaturen gleich, jenes von Eiweiß zu Salz jedoch nicht. Der letzterwähnte Umstand beweist nach SPIRO, daß der durch Metallsalze koagulierte Niederschlag keine chemische Verbindung von Eiweiß und Salz ist.

[1] Diese Tatsache an sich stimmt übrigens mit den Forderungen der Hypothese FREUNDLICHs überein; denn die adsorbierten Kationen sind bestimmt, eine bestimmte Ladung zu neutralisieren, ihre Menge muß daher notwendig äquivalent sein. — [2] Über die Theorie dieser Vorgänge vgl. dieses Handbuch, ROTHMUND, Über Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung. Leipzig. 1907. — [3] Beitr. z. chem. Physiol. u. Path. **4.** 300—322. 1903.

In der ausgefällten Schicht ist gegenüber der ursprünglichen Lösung der Gehalt an Lösungsmittel vermindert; fällt man Gelatinelösungen mit Salzlösungen in steigenden Konzentrationen, so zeigt sich die ausfallende Gelatineschicht als graduell wasserärmer. Die Aussalzung kann demnach als Entziehung des Lösungsmittels angesehen werden, doch sind hierbei noch andere Umstände maßgebend.

Für die Verteilung soll außer der Löslichkeit der einzelnen Bestandteile die von SPIRO so bezeichnete „Lösungsintensität" bestimmend sein, welche für Salz und Wasser größer sein soll als die für Wasser und Eiweiß. Diese Lösungsintensität sei nun für verschiedene Ionen verschieden, dadurch wären die bei Eiweißfällungen auftretenden Eigentümlichkeiten zu erklären, daß gewisse Elektrolyte statt erwarteter Steigerung der Fällung im Gegenteil Fällungsverminderung hervorrufen und daß sich gewisse Abstufungen der Ionenwirkung erkennen lassen. Ordnet man die Ionen nach ihrer eiweißfällenden Wirkung, so erhält man eine Reihe, die bei anderen Eigenschaften der betreffenden Salzlösungen, wie innere Reibung, Kompressibilität, Oberflächenspannung usw. in ähnlicher Ordnung wiederkehrt.

Die Verteilungstheorie, welche übrigens schon älteren Anschauungen F. HOFMEISTERS[1] zugrunde liegt, vermag in gewissen Fällen, insbesondere bei der Koagulation der Eiweißkörper, zur Erklärung der Vorgänge gewisse Aufschlüsse zu geben. Doch ist es unmöglich, diese die verschiedenen Arten von Eiweißfällungen betreffenden Theorien mit den Fällungserscheinungen bei anderen Kolloiden in Einklang zu bringen, wenn nicht die elektrischen Ladungsverhältnisse berücksichtigt werden.

Andererseits führt in gewissen Fällen die Anwendung der elektrischen Theorie zu Schwierigkeiten, die auf Grund der Verteilungstheorie verhältnismäßig leicht aufzuklären sind, so daß W. PAULI[2] von einer wesentlichen Ergänzung der elektrischen Theorie durch die eben erörterte Entmischungstheorie ein durchgreifendes Verständnis der Koagulationsvorgänge erwartet.

Die große Verschiedenheit im Fällungsvermögen von Kalium- und Ammoniumsalzen bei übereinstimmender Ladung und Wanderungsgeschwindigkeit, während das einwertige Ammonium und das zweiwertige Magnesium in der Wirkung einander so nahestehen, läßt sich z. B. nach BILLITZERS Theorie nicht erklären; ebenso ist die Rückbildung von Eiweißfällungen bei Verdünnung mit Wasser mit der Annahme elektrischer Ursachen schwer zu vereinbaren, denn dem ungeladenen Komplex Kolloid-Ionen im Gel kann durch die Verdünnung allein keineswegs eine zur Solbildung führende „Umladung" (s. p. 155) erteilt werden. Die Verteilungstheorie erklärt hingegen diese Tatsachen auf einfache Weise.

Die Erwägung der angeführten Umstände legt die Vermutung nahe, daß es sich bei beiden Theorien um einheitliche Grundlagen handelt, wodurch sich der Koagulationsvorgang nach beiden Prinzipien betrachten läßt. Es scheint dies daraus hervorzugehen, daß die Eiweißfällungen durch Neutralsalze der Alkalimetalle, für welche die Verteilungstheorie als zweifellos gültig angesehen werden muß, zahlreiche Analogien mit den irreversiblen Schwermetallfällungen aufweisen, die ihrerseits auf Grund der elektrischen Theorie, beziehungsweise der Annahme fällender Wirkungen des durch hydrolytische Abspaltung vorhandenen kolloidal gelösten Metallhydroxyds völlig einwandfreie Aufklärung gefunden haben (vgl. p. 79).

Es zeigt sich jedoch auch, daß andere Theorien in gewissem inneren Zusammenhang mit der Verteilungstheorie stehen, denn auch QUINCKE schreibt ja die Koagulation einer Entmischung zu, in deren Verlauf eine viskose Lösung A entsteht, die ebenso wie der flüssig bleibende Anteil B sowohl den kolloidal gelösten Stoff als auch die betreffende Flüssigkeit enthält, während ein fremder Körper C sich an der Grenzfläche AB ausbreitet (p. 157). Noch deutlicher ist

[1] Vgl. p. 104. — [2] Beitr. z. chem. Phys. u. Path. 6. 233—259. 1905.

die innere Übereinstimmung mit den Prinzipien VAN BEMMELENS ersichtlich, denn dieser Forscher verglich die Gelabscheidung direkt mit Gleichgewichten zweier flüssiger Phasen, zwischen denen sich ein in beiden löslicher dritter Stoff verteilt (p. 158). Klärt die Entmischungstheorie SPIROS gewissermaßen jene Eiweißabscheidung auf, die in der Verdrängung aus der Lösung durch Entziehung des Lösungsmittels ihre Ursache haben, so zeigt VAN BEMMELENS Theorie, wie sich unlösliche Niederschläge als Adsorptionsverbindungen von inkonstanter Zusammensetzung ausscheiden. Der Natur der Sache nach gilt SPIROS Theorie vor allem für jene Fälle, in denen durch Wiederzuführung des Lösungsmittels der ursprüngliche Zustand neuerlich hergestellt wird, also für die reversiblen Vorgänge, während die Adsorptionstheorie allen anderen Eiweißfällungen zugrunde gelegt werden kann, ob sie nun unter Ausgleichung der elektrischen Gegensätze zweier Kolloide (z. B. negativ geladenes Protein und positiv geladenes hydrolytisch abgespaltenes Schwermetallhydroxyd) vor sich gehen und dadurch in engster Beziehung mit den Fällungen mechanischer Suspensionen und anorganischer Kolloide stehen, oder ob sie anderen Umständen ihre Ursache verdanken.

5. Die Theorie der chemischen Komplexe.

Während die Suspensionstheorien die Eigentümlichkeiten des Solzustandes lediglich in Umständen physikalischer Natur, also insbesondere in der elektrischen Ladung des fein verteilten Materials gegen das flüssige Medium und in deren weitgehenden Konsequenzen suchen, werden in jüngster Zeit vielfach theoretische Anschauungen vertreten, welchen die Ansicht zugrunde liegt, daß in erster Linie die chemische Natur des Kolloids für seinen Zustand von maßgebender Bedeutung ist.

Die wichtigsten hierher gehörenden Theorien sollen nun erörtert werden, wobei bemerkt sein mag, daß die verschiedenen Vertreter dieser Ansichten ziemlich gleichzeitig auftraten, so daß die Darstellung nicht chronologisch ist, sondern von jedem einzelnen der hierüber entwickelten Grundgedanken bis zu dessen gegenwärtiger Ausgestaltung vorgeht.

a) Theorie von Wyrouboff und seinen Mitarbeitern.

Im Verlaufe ihrer ausgedehnten Untersuchungen über die Chemie der seltenen Erden gelangten G. WYROUBOFF und A. VERNEUIL[1] dazu, die bis dahin als „basische Salze" beschriebenen Komplexe näher zu untersuchen, welche sich durch hydrolytische Spaltung bestimmter Metallsalzlösungen und ähnliche Vorgänge ergeben.

Es wurde schon an früherer Stelle (vgl. p. 4) erwähnt, daß im Verlaufe der Hydrolyse von Metallsalzlösungen kolloidale Lösungen der betreffenden Hydroxyde entstehen; daß ferner in gewissen Fällen die kolloidbildende Wirkung der Hydrolyse unterstützt wird, indem in derartigen Salzlösungen die betreffenden oder auch andere Metalloxydhydrate aufgelöst und die hierdurch entstandenen kolloidalen Lösungen etwa durch Dialyse gereinigt werden.

Bereits BÉCHAMP[2] hatte ein derartiges Verfahren zur Herstellung einer Lösung von „basischem Eisenchlorid" beschrieben und zeigte, daß sich gefälltes Eisenoxydhydrat in großen Mengen in einer Eisenchloridlösung auflöse, wobei eine Flüssigkeit entsteht, die andere Reaktionen als die ursprüngliche Metallsalzlösung zeigt, z. B. mit Silbernitratlösung keine Fällung, hingegen mit Salzsäure und verschiedenen Neutralsalzlösungen Niederschläge gibt.

[1] Bull. Soc. chim. **21.** 137. 1899; „Recherches sur la chimie des terres rares", Extrait des Ann. de Chim. et de Phys. (8) **6.**, décembre 1905; **9.**, novembre 1906. — [2] Ann. Chim. Phys. (3) **57.** 291. 1859.

Bestimmte zahlenmäßige Beziehungen zwischen der Menge lösenden Ferrichlorids und jener an gelöstem Eisenoxyd ließen sich nicht feststellen, hingegen zeigte es sich, daß die Menge des aufgenommenen Hydroxyds von äußeren Bedingungen wie Konzentration der Chloridlösung, Temperatur, Beschaffenheit des Niederschlags u. dgl. abhing.

Die älteren Forschungen begnügten sich damit, die auf derartigem Wege erhaltenen Flüssigkeiten oder ihren durch Eindampfen erhaltenen amorphen Trockenrückstand zu analysieren und aus dem gefundenen Verhältnis zwischen Chlorgehalt und Eisenoxyd mehr oder weniger komplizierte Formeln derartiger „basischer Salze“ zu berechnen.[1]

Eine andere Auffassung über diesen Gegenstand machte sich geltend, seitdem die Erkenntnis der kolloidalen Lösungen sowie der Vorgänge bei der hydrolytischen Spaltung von Eisenchloridlösungen weiter vorgeschritten war. Es zeigte sich, daß die beschriebenen Lösungen „basischer Salze“ in vieler Hinsicht ähnliche Eigenschaften aufwiesen, wie „lösliche Eisenhydroxyde“, die auf völlig verschiedenem Wege, so z. B. von Péan de St. Gilles (vgl. p. 4) durch Kochen einer Lösung von essigsaurem Eisenoxyd oder von Grimaux (vgl. p. 2) durch Zersetzung von Ferriäthylat mit Wasser erhalten wurden. Insbesondere bezeichnete Graham in seiner für das Gebiet grundlegenden Arbeit eine Lösung, welche er durch Auflösen von frisch gefälltem Eisenhydroxyd in einer Eisenchloridlösung und Dialyse der so gewonnenen tiefbraunen Flüssigkeit erhielt als kolloidale Lösung des Eisenhydroxyds.

Diese Ansicht blieb von da ab die allgemein herrschende; hier, wie auch in allen analogen Fällen, die im Laufe der späteren Forschungen wesentlich vermehrt wurden (vgl. hierüber p. 4—6, ferner 8, 10) wurde angenommen, daß sich im Verlaufe der Hydrolyse das betreffende Metalloxydhydrat in kolloidal gelöstem Zustande bildet, welches wohl noch gewisse Kristalloidmengen enthält, die ihm jedoch etwa durch Dialyse weitgehend entzogen werden können.

Die vollständige Befreiung der Lösung von enthaltenen Kristalloiden konnte allerdings in keinem Falle erzielt werden, doch wurde hierauf kein Gewicht gelegt, da z. B., wie bereits erwähnt wurde, niemals konstante Verhältnisse zwischen dem enthaltenen Eisenoxyd und dem Chlor, ähnlich auch in den anderen analogen Fällen zwischen Metalloxyd und gewissermaßen „verunreinigendem“ Ion aufgefunden wurden.

Hatten sich also die älteren Forscher bemüht, die Zusammensetzung derartiger gelöster Stoffe auf Formeln vom Schema

$$a\,Fe_2O_3 \cdot b\,FeCl_3$$

(worin a und b ganze Zahlen waren), zurückzuführen, so kennzeichneten die späteren Ergebnisse der Kolloidforschung diese Gebilde etwa als

$$\underbrace{Fe_2O_3 \cdot n\,H_2O}_{\text{kolloidal}} + x\,FeCl_3 \quad ,$$

worin x durch Anordnung der Darstellung, Dialyse u. dgl. auf einen geringen, beliebigen Bruchteil der Menge des Oxyds gebracht werden konnte, keinesfalls jedoch für die Konstitution oder die Eigenschaften der Lösung selbst von erheblicher Bedeutung wäre.

Eben die Tatsache, daß diese geringe Menge x in keinem Falle völlig verschwand, führte jedoch die eingangs genannten französischen Forscher zu der Annahme, daß dieselbe nicht ein zufälliger, sondern ein notwendiger Bestandteil der beschriebenen Gebilde sei, daß sie ferner nicht dem kolloidal ge-

[1] Vgl. Dammer, Handbuch der anorg. Chemie. III. 106, 314, 540.

lösten Oxyd gewissermaßen beigemengt, sondern mit ihm geradezu chemisch verbunden wäre.

Tatsächlich wurde nun gefunden, daß die in Rede stehenden Eisenlösungen sehr verschiedene Chlorgehalte aufweisen können, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Zusammensetzung	Autor	Bemerkung
$5\,Fe_2O_3 \cdot 2\,FeCl_3$	BÉCHAMP	kalt gelöst
$20\,Fe_2O_3 \cdot 2\,FeCl_3$	BÉCHAMP	kalt gelöst
$35\,Fe_2O_3 \cdot 2\,FeCl_3$	ORDWAY	
$116\,Fe_2O_3 \cdot 2\,FeCl_3$	MAGNIER DE LA SOURCE	dialysiert
$100\,Fe_2O_3 \cdot 1{,}45\,Cl$	GRAHAM	dialysiert
$100\,Fe_2O_3 \cdot 1{,}37\,Cl$	WYROUBOFF u. VERNEUIL	lange dialysiert
$100\,Fe_2O_3 \cdot 1{,}09\,Cl$	NICOLARDOT	mehrere Monate dialysiert

Um für diese so verschiedenen Verhältnisse die Annahme einer chemischen Bindung des Chlors zulässig erscheinen zu lassen, wandten WYROUBOFF und VERNEUIL ihre für die Chemie der seltenen Erden vorher aufgestellte Hypothese der „kondensierten Metalloxyde" auf das Eisenoxydhydrat an. Dieser entsprechend ist es nicht das Oxyd

$$(Fe_2O_3)x \quad ,$$

welches Verbindungen mit anderen Stoffen zu bilden vermag, sondern der Komplex

$$[Fe_2(OH)_6]_m - n\,H_2O \quad ,$$

der in die Moleküle eintritt, indem er mit einwertigen Säuren, z. B. mit Salzsäure, unter Wasseraustritt komplexe Salze bildet.[1]

Außer diesem normalen Eisenoxyd, sollen sich auch von den beiden „anhydrischen Oxyden"

$$[Fe_2O \cdot (OH)_4]_m - n\,H_2O$$
$$[Fe_2O_2 \cdot (OH)_2]_m - n\,H_2O$$

durch Kondensation unter Wasseraustritt neue Reihen von „kondensierten Oxyden" ergeben, die wieder mit verschiedenen Säuren Salze zu bilden vermögen. Durch Abänderung der Zahlenwerte für m und n in den angegebenen allgemeinen Formeln kann naturgemäß eine unübersehbare Zahl verschiedener „kondensierter Eisenoxyde" aufgestellt werden, deren jedes eine Reihe von Salzen geben würde. Man hätte es hier mit einer Mannigfaltigkeit zu tun, die geradezu der Verbindungsfähigkeit des Kohlenstoffes gleichkäme.

Derartige „Kondensationen" wollen WYROUBOFF und VERNEUIL nicht allein bei den Oxyden der seltenen Erden und des Eisens, sondern auch bei anderen Metalloxyden (Chromoxyd, Bleioxyd) gelten lassen; alle diese Oxyde würden nach ihrer Ansicht durch Wasserverlust infolge innerer Kondensation „ätherartige Verbindungen bilden, die ihren salzartigen Charakter erst bei Berührung mit Wasser unter Aufnahme der nötigen Hydroxyle wieder gewinnen."

P. NICOLARDOT[2] hat diesen Gedankengang speziell hinsichtlich des Eisenoxydhydrats weiter ausgeführt und gelangte im Verlaufe ausgedehnter Experimentaluntersuchungen zu der Annahme, daß sechs in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften verschiedene Modifikationen des Eisenoxyds be-

[1] Vgl. hierzu die früher (p. 146) erwähnte Kondensationstheorie von E. GRIMAUX. — [2] „Recherches sur le sesquioxyde de fer." Thèse. Paris. 1905.

stehen, die sich mit einwertigen Säuren unter Wasseraustritt zu löslichen Stoffen verbinden.

Für die Bildung und Konstitution der von Béchamp, Graham, Grimaux u. a. beschriebenen löslichen Eisenoxyde wäre z. B. folgendes Schema maßgebend:

3 Moleküle Eisenoxydhydrat kondensieren sich unter Wasseraustritt:

$$\left.\begin{array}{l} Fe_2(OH)_6 \\ Fe_2(OH)_6 \\ Fe_2(OH)_6 \end{array}\right\} = Fe_6 \cdot O_3 \cdot (OH)_6 \cdot (OH)_6 + 3\,H_2O \quad ;$$

dementsprechend n Moleküle zu:

$$Fe_{2n} \cdot O_{\frac{3n-3}{2}} \cdot (OH)_{3n-3} \cdot (OH)_6 \quad .$$

Dieses „kondensierte Oxyd“ vermag sich mit Salzsäure (12 HCl) zu:

$$[Fe_{2n} \cdot O_{\frac{3n-3}{2}} \cdot (OH)_{3n-3}] \cdot Cl_6 \cdot 6\,HCl + 3\,H_2O$$

zu vereinigen.

Es ergab sich nun, daß falls hierin $n = 12$ gesetzt wurde, die Formel:

$$Fe_{24}O_{16,5}(OH)_{33}Cl_6 \cdot 6\,HCl = 12\,[Fe_2O_3 \cdot HCl \cdot (H_2O)_{1,17}]$$

den analytisch für die Zusammensetzung des undialysierten „löslichen Eisenoxyds“ (durch Sättigen von Eisenchloridlösung mit Eisenhydroxyd in der Kälte und Trocknen über Schwefelsäure erhalten) ermittelten Werten sehr nahe entsprach.

Ferner zeigte es sich, daß die für $n = 300$ sich ergebende Formel:

$$Fe_{600}O_{448,5}(OH)_{897}Cl_6 \cdot 6\,HCl = 12\,[(Fe_2O_3)_{25} \cdot HCl \cdot (H_2O)_{34,5}]$$

mit der Zusammensetzung des durch weitgehendste Dialyse aus der oben bezeichneten Lösung erhaltenen Rückstandes annähernd übereinstimmt.

Hieraus schließt Nicolardot, daß die zwischen diesen beiden Grenzwerten liegenden, im Verlaufe der Dialyse graduell chlorärmer werdenden Körper teils anders kondensierten Oxyden (also anderen n-Werten in obiger Formel), teils Gemengen derartiger Verbindungen entsprechen.

Die beiden oben bezeichneten Komplexe besitzen sehr hohe Molekulargewichte (2640 und 60 000), hieraus soll sich das Verhalten der „Eisenoxydlösungen“ bei ebullioskopischen Versuchen erklären.

Aus Ferrosalzen sollen sich ferner durch andere „innere Kondensationen“ die Eisenoxyde „γ“ ergeben, die sich von dem allgemeinen Schema

$$(Fe_2O)_n Cl_{n-p}(OH)_{3n+p}$$

ableiten sollen, worin $p = n - 1$ ist.

Von noch anderen Komplexen, die durch verschiedene, hier nicht näher zu erörternde „Kondensationen“ entstehen sollen, leitet Nicolardot Oxyde „δ“, ferner die nach Péan de Saint-Gilles (vgl. p. 4) erhaltenen Oxyde „λ“ und endlich eine Gruppe von Oxyden μ ab. Jedes dieser Oxyde vermag mit Salzsäure Chlorverbindungen zu geben, die an sich infolge weiterer, durch Dialyse oder Kochen sich vollziehender Kondensation eine ungemein große Reihe verschiedener Zwischenstufen durchlaufen sollen.

Zu ähnlichen Annahmen gelangten Wyrouboff und Verneuil (l. c.) hinsichtlich des Metathoriumoxyds und des Metaceroxyds; die Verbindungen dieser „kondensierten Oxyde“ mit Säuren sind Kolloidstoffe, ihre Lösungen vermögen also keine Membran zu passieren. Indes geben sie bei der Dialyse — ganz ähnlich wie die löslichen Eisenoxyde — ihr Chlor an das Außenwasser bis zu

einem kleinen Betrage ab. Die genannten Forscher halten daher diese Gebilde ebenfalls für „Verbindungen stark polymerisierter Hydroxyde“ mit Säuren. —

Die Ausfällung derartiger kolloidaler Lösungen durch Elektrolyte mit mehrwertigem Anion (z. B. durch neutrale Sulfate) wollen NICOLARDOT und WYROUBOFF auf die Entstehung unlöslicher Salze der kondensierten Oxyde zurückführen.

Es erscheint nicht am Platze, an dieser Stelle ein bündiges Urteil über den Wert dieser Hypothesen, die übrigens noch nicht als völlig abgeschlossen angesehen werden können, zu geben; hierüber wird sich vor allem die systematische anorganisch-chemische Forschung zu äußern haben.

Hinsichtlich der Bedeutung dieser Theorien für die Erkenntnis des Kolloidzustandes kann gesagt werden, daß sie nur wenige Eigenschaften der kolloidalen Lösungen in ihrem Sinne zu deuten vermögen, hingegen die Frage nach dem Wesen dieser Gebilde eher komplizieren als klarlegen. Immerhin hatten diese Experimentalarbeiten die neuerdings vielfach als wichtig erkannte Tatsache festgestellt, daß kolloidale Sole auch bei weitgehender Reinigung gewisse Anteile an fremden Ionen enthalten, durch deren graduelle Entfernung sie nicht haltbarer, sondern geradezu instabiler werden.

b) Theorie von Duclaux.

Dieser Gedankengang wurde in einer Reihe von Untersuchungen von J. DUCLAUX[1] weiter verfolgt und auf andere Gruppen kolloidaler Lösungen übertragen.

Der genannte Forscher fand zunächst, das beim Zusammenbringen verdünnter Lösungen von Ferrocyankalium mit Kupfersalzen entweder Suspensionen oder Hydrogele von Kupferferrocyanid entstehen, deren Zusammensetzung zwischen

$$Fe(CN)_6Cu_{1,36}K_{1,38} \quad \text{und} \quad Fe(CN)_6Cu_{1,94}K_{0,2}$$

variiert, beziehungsweise deren molekulare Formel sich zwischen den Grenzen

$$Cu_2Fe(CN)_6 \cdot \frac{1}{2} K_4Fe(CN)_6 \quad \text{und} \quad Cu_2Fe(CN)_6 \cdot \frac{1}{30} K_4Fe(CN)_6$$

bewegt. Die Menge an $K_4Fe(CN)_6$, welche im Gel enthalten ist, wird um so geringer, je mehr Kupfersalz zur Fällung verwendet wurde, ohne jedoch jemals völlig zu verschwinden.

Demnach verliefe die mit Ausfällung des Gels einhergehende Fällungsreaktion zwischen Kupfersalzlösungen und Kaliumferrocyanid nicht nach der gewöhnlich angenommenen Gleichung:

$$K_4Fe(CN)_6 + 2\,CuCl_2 = Cu_2Fe(CN)_6 + 4\,KCl \quad ,$$

sondern etwa nach Maßgabe folgenden Schemas:

$$K_4Fe(CN)_6 + 2{,}8\,CuCl_2 = \frac{30}{31}[Cu_2Fe(CN)_6 \cdot \frac{1}{30} K_4Fe(CN)_6] + \left[4\frac{30}{31} KCl + {} + 0{,}83\,CuCl_2\right] \quad ,$$

[1] „Recherches sur les substances colloidaux.“ Thèse. Paris. 1904; ferner C. rend. **138.** 144—146, 571—572, 809—810. 1904; **140.** 1468, 1544. 1905; **143.** 296, 344. 1906; Journ. de Chim. Phys. **5.** 29—56. 1907.

wobei der vorhandene Überschuß an Cu-Ion nicht auf das im Gel gebundene Kaliumferrocyanid einwirkt.

Ähnliche Betrachtungen stellte DUCLAUX auch hinsichtlich anderer Kolloidfällungen auf.

Lösliches Eisenoxydhydrat, das nach den im vorigen Abschnitt erörterten Theorien einem komplexen Oxychlorid, allgemein der Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot n\,FeCl_3$ entspricht, liefert durch Fällung mit Ammoniak in verdünnter Lösung ein Gel, das selbst bei Vorhandensein eines geringen Ammoniaküberschusses noch Cl enthält.

Kadmiumsulfid, welches aus einer Kadmiumsulfatlösung durch Schwefelwasserstoff gefällt wurde, enthält, wenn auch ein Überschuß an Sulfat vorhanden war, stets H_2S, falls ein solcher an Schwefelwasserstoff vorhanden war noch Anteile von Kadmiumsulfat, wie folgende Beispiele zeigen:

$$CdSO_4 + 1{,}036\,H_2S \ldots CdS \cdot (H_2S)_{0{,}06} \cdot (CdSO_4)_{0{,}03}$$
$$CdSO_4 + 0{,}949\,H_2S \ldots CdS \cdot (H_2S)_{0{,}02} \cdot (CdSO_4)_{0{,}04}$$.[1]

Aus diesen Umständen schließt DUCLAUX, daß jedes kolloidale Gel, welches durch Mischung zweier kristalloider Salzlösungen entsteht, die 4 Ionen dieser Salze in variablem Verhältnis enthält. Derartige Niederschläge müßten als Verbindungen betrachtet werden, da sie völlig andere Eigenschaften aufweisen, als der bei der Ausfällung eigentlich zu erwartende Stoff.

Hiermit steht weiter die Annahme im Zusammenhang, daß die Ausfällung eines kolloidalen Sols nicht ein physikalischer Vorgang sei, in dessen Verlauf der ursprünglich in kolloidal gelöster Form vorhandene Stoff sich unlöslich ausscheidet, sondern daß die Ausfällung unter Veränderung der chemischen Zusammensetzung vor sich gehe, indem das ausfallende Gel Ionen des koagulierenden Elektrolyten nach bestimmtem Verhältnis aufnimmt.

Die zuletzt erwähnte Erscheinung war schon lange bekannt, wurde jedoch stets als Adsorptionswirkung des ausfallenden Gels auf den fällenden Elektrolyten angesehen (s. hierüber p. 51, 78, 133).

DUCLAUX vermutet nun, daß eine kolloidale Lösung von Kupferferrocyanid, die seiner Annahme gemäß den Komplex $Fe(CN)_6 \cdot Cu_{1{,}9} \cdot K_{0{,}2}$ gelöst enthält, durch die Ionen H, Ba, Al ausgefällt wird, indem z. B. mit Baryumchlorid ein Niederschlag von der Zusammensetzung $Fe(CN)_6 \cdot Cu_{1{,}9} \cdot Ba_{0{,}1}$ ausfallen würde, während durch andere Elektrolyte Niederschläge entstünden, bei denen das K des oben bezeichneten Komplexes durch die entsprechenden Kationen (also H, Al . .) substituiert wäre. Um nun dieselbe Substitutionswirkung bezüglich der gleichen Menge K zu äußern, müssen, der verschiedenen Wertigkeit entsprechend, sehr viele H-Ionen zur Wirkung gelangen, während hierzu weniger Ba-Ionen und bedeutend weniger Al-Ionen genügen.

Diese Überlegungen führen dazu, die Gesetzmäßigkeiten bei der Koagulation kolloidaler Lösungen durch Elektrolyte, welche als Fällungsregel (s. p. 48) bezeichnet zu werden pflegen, unter einem anderen Gesichtspunkte zu betrachten. Insbesondere die hierauf bezüglichen Versuche, welche DUCLAUX mit dem positiv geladenen kolloidalen Eisenoxydhydrat angestellt hat, sind von erheblichem Interesse.

Die Koagulation dieses Sols wäre, entsprechend der Vorstellung von seiner komplexen Zusammensetzung, schematisch etwa folgendermaßen zu kennzeichnen:

$$Fe_2O_3 \cdot m\,FeCl_3 + \frac{3m}{2}\,Na_2SO_4 = Fe_2O_3 \cdot \frac{m}{2}\,Fe_2(SO_4)_3 + 3m\,NaCl \quad .$$

[1] Es sei hier erwähnt, daß bereits S. E. LINDER und H. PICTON (Journ. Chem. Soc. 61. 114—136. 1892) gezeigt hatten, daß alle Hydrosole der Metallsulfide eine gewisse Menge H_2S enthalten und daß daher die kolloidalen Sulfide als Komplexe von Metallsulfid und Schwefelwasserstoff (z. B. $8\,As_2S_3 \cdot H_2S$; $22\,CuS \cdot H_2S$; $12\,ZnS \cdot H_2S$ usw.) anzusprechen seien.

Die Koagulation wäre also auch in diesem Falle ein chemischer Vorgang, der sich nach bestimmten Verhältnissen vollzieht.

Als nun durch Fällungsversuche diejenige Menge verschiedener Salzlösungen ermittelt wurde, die erforderlich waren, um gleiche Volumina von Kolloidlösungen bekannter Zusammensetzung in gleichen Zeiten zu koagulieren, ergab sich z. B. bezüglich einer kolloidalen Lösung von Eisenoxydhydrat, welche im Liter 0,0208 Äquivalente Fe und 0.00166 Cl enthielt (also etwa der Zusammensetzung $35\,Fe_2O_3 \cdot 2\,FeCl_3$ entsprach, daß zur Koagulation von je 10 ccm (entsprechend $16.6 \cdot 10^{-6}$ Cl) erforderlich waren:

$17 \cdot 10^{-6}$	Äquivalente	SO_4 [1]
$16,5 \cdot 10^{-6}$	"	$C_6H_5O_7$ (Zitronensäure)
$15.2 \cdot 10^{-6}$	"	CrO_4
$17 \cdot 10^{-6}$	"	CO_3
$19 \cdot 10^{-6}$	"	PO_4
$16 \cdot 19^{-6}$	"	OH
$18 \cdot 10^{-6}$	"	$FeCN_6$

Wurde nun ein derartiges Hydrosol der Dialyse unterworfen oder mit äußerst verdünnter Ammoniaklösung behandelt und das entstandene Ammoniumchlorid durch Dialyse entfernt, so mußten sich Lösungen ergeben, die bedeutend weniger Cl-Ion enthielten. Als Duclaux nun versuchte in verschiedenen Stadien dieses Reinigungsvorganges neuerlich Fällungsversuche anzustellen, zeigte sich, wenn Flüssigkeitsmengen mit gleichem Eisengehalt gefällt werden, folgendes:

Chlorgehalt des Sols, g-Äquivalent pro Liter	gefällt durch g-Äquivalente		
	SO_4	OH	NO_3
17	17	16	1880
8	6,8	6,6	440
4,1	4,0	3,6	70
2,8	2,0	2,2	36

Hieraus geht hervor, daß das Sol durch weitgehende Reinigung instabiler gegen Elektrolyte wird; da ferner die Beständigkeit eines Sols wesentlich von seinem Gehalt an dem darin vorhandenen, von seiner Herstellung herrührenden Elektrolyten (dem von Duclaux sog. „aktiven Bestandteil des Kolloids“) abhängt, sind die Fällungsgrenzen, welche ohne Berücksichtigung dieses Umstands für verschiedene Elektrolyte bezüglich bestimmter Sole ermittelt wurden (vgl. p. 47), meist ungenau, denn bei fortgesetzter Reinigung desselben Sols nimmt dessen Fällungsgrenze gegenüber Elektrolyten graduell ab.

Umgekehrt nimmt, wie hiernach vorauszusehen ist, die Stabilität einer kolloidalen Lösung durch Vermehrung des „aktiven Bestandteils“ zu: wurde z. B. einem Eisenoxydhydratsol mit bestimmtem Chlorgehalt soviel Eisenchloridlösung zugefügt, daß der Chlorgehalt sich verdoppelte, so war, um Ausfällung hervorzurufen, die 1,5fache Menge an Kaliumsulfat, die doppelte Menge an Kaliumchromat, Kaliumferrocyanid und Kaliumhydroxyd, endlich die zehnfache Menge an Kaliumnitrat erforderlich.

Völlig analog waren die Ergebnisse der Versuche, welche Duclaux hinsichtlich der Ausfällung des negativ geladenen kolloidal gelösten Kupferferrocyanids erhielt. Ein Sol, das $9,8 \cdot 10^{-6}$ g-Atome K pro 1 l enthielt, wurde z. B. durch

[1] Alle Fällungen wurden mit neutralen Salzen des K, Na, NH_4 durchgeführt.

$6{,}6 \cdot 10^{-6}$ Ag
$3{,}4 \cdot 10^{-6}$ Cu
$5{,}8 \cdot 10^{-6}$ Al
$6{,}2 \cdot 10^{-6}$ Fe

sgefällt; wurde die Menge des „aktiven Bestandteiles" K im Verhältnis 8 : 2 rmindert, so nahm die Menge der zur Ausfällung nötigen oben bezeichneten nen im Verhältnis von etwa 6 : 2 ab.

Aus diesen Gründen stellt DUCLAUX fest, daß die Unterscheidung von tabilen" und „instabilen" kolloidalen Solen nicht sachgemäß ist, da die Stalität eine Funktion des Gehalts an „aktiven Bestandteilen" ist.

Von den letzteren rührt nach ihm auch der geringe, aber immerhin stets eßbare osmotische Druck her, welcher beinahe allen Solen eigentümlich ist . p. 13). Mit dem osmotischen Druck, dessen Größe demnach bei höherem ehalte an aktiven Ionen wächst, hängt nach DUCLAUX' Annahme ferner die igenschaft der kolloidalen Lösungen zusammen, infolge der Einwirkung eines ıßeren, auf sie einwirkenden Grenzdruckes irreversibel zu koagulieren, indem e ein teigiges, halbfestes Gel ausscheiden. Es zeigte sich nämlich, daß Hydrosole, elche hohen osmotischen Druck aufweisen, einem hohen Grenzdrucke widerdehen können, ohne zu koagulieren, während gereinigte Hydrosole desselben toffes bereits bei Überschreitung sehr geringer Grenzdrucke das irreversible Gel usscheiden. Eine kolloidale Eisenoxydhydratlösung von der Zusammensetzung $0\,Fe_2O_3 \cdot 2\,FeCl_3$ blieb z. B. bei einem Gehalt von 10 % Fe_2O_3 noch unter inem Druck von 3 m Wasser unverändert, während bei der Zusammensetzung $00\,Fe_2O_3 \cdot 2\,FeCl_3$ bereits bei Überschreitung eines Druckes von 10 cm Wassersäule Koagulation eintrat.

Die im vorhergehenden angedeuteten experimentellen Ergebnisse haben DUCLAUX zu hypothetischen Schlußfolgerungen hinsichtlich der Theorie des Kolloidalzustandes geführt, deren allgemeine Grundlagen etwa folgende sind:

Kolloidale Lösungen enthalten ultramikroskopisch kleine Teilchen („granules"), die im elektrischen Gegensatz zu ihrer nahen Umgebung stehen, mithin elektrische Ladung tragen. Da die kolloidalen Lösungen selbst elektrisch neutral sind, müssen die den Teilchen benachbarten Flüssigkeitsanteile die entgegengesetzte Ladung ragen.[1] Die elektrisch neutralen Komplexe der geladenen Teilchen mit den ihre Ladung neutralisierenden Flüssigkeitsanteilen sind die von DUCLAUX so genannten „Mizellen", welche an sich in einer Flüssigkeit, dem „intermizellaren Medium" verteilt sind.

Es hat sich nun gezeigt, daß im Verlaufe der Konzentration einer koloidalen Eisenoxydlösung durch Filtration mittels eines Kollodiumfilters eine Koagulation („solidification") in ähnlicher Weise eintritt, wie durch die oben beschriebene Einwirkung von bestimmten äußeren Druckkräften. Hierbei ergab es ich, daß die Filtrate im Verlaufe der Filtration durchaus das gleiche Leitvermögen ufwiesen. Die Koagulation müßte sich daher ohne Änderung der Ladungsverhältnisse der Teilchen vollzogen haben.

Die Koagulation wird also nach DUCLAUX ganz allgemein dann eintreten, venn die gegenseitige Unabhängigkeit der einzelnen Teilchen aufhört, indem diese nit Ionen (bei Elektrolytzusatz) oder mit geladenen Teilchen, „granules" (bei Koagulation durch Druck oder durch Filtration) aus dem intermizellaren Medium usammentreten. Sie vollzieht sich, indem die BROWNsche Molekularbewegung ler Mizellen infolge zu großer Anhäufung elektrischer Ladungen um die einzelnen Teilchen aufhört.

---

[1] Diese Auffassung für welche DUCLAUX als Quelle COTTON und MOUTON, Les ultramicroscopes, Paris, 1906, p. 123, anzieht, entspricht ziemlich der HELMHOLTZschen Theorie der Doppelschichte (vgl. p. 38).

Der „aktive Bestandteil“ des Kolloids vermehrt dessen elektrische Ladung, daher vollzieht sich die Koagulation durch Konzentrieren des Kolloids und durch Elektrolytzusatz um so schwerer, je größer der Gehalt an aktivem Bestandteil ist, da eine um so größere Ladung neutralisiert werden muß.

Konzentration des Kolloids bringt leichtere Fällbarkeit durch Elektrolyte mit sich.

Der Grenzdruck, durch den eine kolloidale Lösung unlöslich wird, steht meist in einfacher Beziehung zu den osmotischen Drucken eben koagulierend wirkender Elektrolyte.

Elektrolytzusätze können auf kolloidal gelöste Stoffe verschiedenartig einwirken. Bestimmte Ionen erteilen den Teilchen, wie gezeigt wurde, die für ihre Beständigkeit maßgebenden Ladungen; wird dieses „aktive Ion“ durch ein Reagens in eine unlösliche oder nicht ionisierte Verbindung verwandelt, so nimmt nach dem bisher Gesagten die Stabilität des Sols ab. Kolloidales Eisenoxydhydrat enthält nach DUCLAUX z. B. $Fe^{\cdots}$-Ion, wird demnach durch Alkali, das dieses aktive Ion in unlösliches Oxydhydrat verwandelt, koaguliert.

Unklar ist die Wirkung solcher Elektrolyte, die überhaupt nicht oder nur unvollständig die Zusammensetzung der kolloidalen Komplexe ändern. Doch nimmt DUCLAUX an, daß derartige Elektrolyte überhaupt nicht eine völlige Entladung der „granules“ bewirken, sie also gar nicht auf den „isoelektrischen Punkt“ HARDYs (vgl. p. 149) zu bringen vermögen.

Es kann hier weder auf Einzelheiten, noch auf eine nähere Kritik dieser komplizierten Theorie, die wohl noch sehr der Klärung und Bestätigung bedarf, eingegangen werden.

Immerhin sei anschließend erwähnt, daß V. HENRI und A. MEYER[1] aus den Versuchsergebnissen DUCLAUX’ den Teilungskoeffizienten zwischen ausgefälltem Kupfersalz und der Lösung berechnet haben und fanden, daß er nicht konstant ist, sondern bei steigendem Gehalt der Lösung an Ferrocyankupfer wesentlich steigt. Es könne sich daher nicht um eine chemische Substitution, sondern nur um einen Absorptionsvorgang handeln.

Dem gegenüber verweist jedoch DUCLAUX[2] darauf, daß der Niederschlag von Kupferferrocyanid, welcher durch Ausfällung einer Lösung von Kaliumferrocyanid mit einem geringen Überschuß von Kupferchloridlösung entstand, wie oben (p. 168) gezeigt wurde, Kaliumferrocyanid enthält, also ein Salz, das gar nicht mehr in der Lösung vorhanden ist und das sogar durch das überschüssige Kupfersalz der Lösung sogleich zersetzt werden müßte. Daher könne es sich hierbei nicht, wie HENRI und MAYER annehmen, um Adsorptionsvorgänge handeln.

c) Ähnliche Arbeiten über kolloidale Edelmetalle.

Außer den bisher erörterten Annahmen, welche sich vorwiegend auf kolloidale Lösungen anorganischer Verbindungen bezogen, wurden auch vielfach ähnliche Ansichten bezüglich der Konstitution von kolloidal gelösten Edelmetallen geäußert.

Zunächst gelangte M. HANRIOT[3] zu der Annahme, daß die verschiedenen kolloidalen Silberpräparate aus komplexen Verbindungen bestehen. Die nach PAAL[4] hergestellten Silberhydrosole sowie das Collargol gaben mit verschiedenen Metallsalzlösungen Niederschläge, in die das Kation — wie HANRIOT annimmt, infolge chemischer Substitution — eintritt. Bei der sorgfältigsten Reinigung hielten die Präparate etwas albuminoide Substanz zurück, so daß letztere keine Verunreinigung, sondern

[1] C. rend. **139**. 974—976. 1904. — [2] Journ. de Chim. Phys. **5**. 31. Fußnote. 1907. — [3] C. rend. **136**. 980—982, 1448—1449; **137**. 122—124. 1903; Bull. Soc. Chim. Paris. (3) **31**. 573—576. 1904. — [4] Vgl. p. 7.

ein integrierender Bestandteil sein soll, die genannten Silbersole wären also Verbindungen von Silber mit einer „Collargolsäure“. Durch verdünnte Essigsäure könne diese Säure abgeschieden werden, löste sich jedoch in Alkalien neuerdings mit rotbrauner Farbe zum ursprünglichen Präparat. Bei Elektrolyse der Lösung scheidet sich, wie HANRIOT angibt, die „Collargolsäure“ am + Pol ab. Beim Erhitzen solcher Präparate im Vakuum entwickelt sich neben Kohlendioxyd eine bestimmte Menge Wasserstoff, die jedoch größer ist, als der Reduktionswirkung entspricht.

Das Silbersol nach CAREY LEAS[1] Verfahren enthielt stets $FeSO_4$ und Spuren organischer Säuren, diesen Verunreinigungen schreibt HANRIOT die Rolle der konstitutiven Bestandteile des Kolloids zu.

Auch das nach KÜSPERTS Verfahren[2] in Wasserglaslösung erhaltene Silbersol enthält nach wiederholter Reinigung durch Auflösen in Lauge und Wiederfällen mit Kohlensäure zahlreiche Verunreinigungen; insbesondere soll nach HANRIOTS Annahme die Kieselsäure („Silicargolsäure“) ein integrierender Bestandteil dieses Sols sein. Beim Erhitzen im Vakuum entwickelt sich auch hier, obgleich keinerlei Bestandteile enthalten sind, die reduzierend wirken könnten, Wasserstoff.

Ferner soll ebenso das kolloidale Gold[3] ein chemischer Komplex sein, denn es enthält Anteile von Säure, entwickelt beim Glühen Wasserstoff und wird durch Metallsalzlösungen gefällt, wobei der Niederschlag Anteile des Kations enthält.

Gegen diese Anschauungen trat zunächst A. LOTTERMOSER[4] auf, indem er darauf hinwies, daß sich PAALS Silbersole sowohl durch die Tatsache, daß sie keine Spur von Silber bei der Dialyse diffundieren lassen, ferner durch chemische Reaktionen zweifellos als Kolloide des metallischen Silbers kennzeichnen. Diese Silbersole werden z. B. nicht nur durch Zusatz von Jod in Jodsilberhydrosol, sondern auch durch Zufügung reduzierbarer Metallchloride in Chlorsilberhydrosol umgewandelt, was sich nur auf Grund folgender Gleichungen erklären läßt:

$$Ag + J = AgJ$$
$$Ag + HgCl_2 = AgCl + HgCl$$
$$Ag + FeCl_3 = AgCl + FeCl_2 \quad .$$

Die von HANRIOT angegebenen Fällungsreaktionen beruhen einfach auf der Koagulation des Kolloids durch Elektrolyte, die Wiederauflösung dieser Fällungen durch Ammoniak dürfte einer Peptisation des Gels zuzuschreiben sein. Beim Durchgange des elektrischen Stromes tritt nicht, wie HANRIOT annimmt, Elektrolyse, sondern Kataphorese auf, worauf auch die geringe Leitfähigkeit derartiger Sole hinweist. PAALS kolloidales Silber sowie das „Collargol“ müssen daher als Gemenge von Silbersol mit organischen Kolloiden betrachtet werden; ebenso läßt sich die Verunreinigung des nach CAREY LEA hergestellten Silbers durch Eisen als eine Beimengung von kolloidalem Ferrihydroxyd charakterisieren, herrührend aus dem beim Reduktionsprozeß des Silbernitrats entstehenden organischen Ferrisalz. KÜSPERTS Präparat muß seiner Bereitungsweise entsprechend Anteile von kolloidal gelöster Kieselsäure beigemengt enthalten, denn das Reinigungsverfahren, welches HANRIOT vorschlägt (Lösen in Alkali, Fällen mit CO_2), bewirkt lediglich eine wiederholte Peptisation und Koagulation des Kolloidkomplexes Silber + Kieselsäure.

Die beigemengten Kolloide (organische Kolloide, bzw. Ferrihydroxyd oder Kieselsäure) beeinflussen, wenn sie auch in ganz geringen Mengen vorhanden sind, die Eigenschaften des Silberkolloids wesentlich, hierdurch erklären sich die Unterschiede dieser einzelnen Silbersole.

---

[1] Vgl. p. 6. — [2] Ber. **35.** 2815—2816. 1902. — [3] Bull. Soc. Chim. Paris. (3) **31.** 573—576. 1904. — [4] J. prakt. Chem. (2) **68.** 357—368. 1903.

Auch A. CHASSEVANT und S. POSTERNAK[1] bestreiten, daß kolloidales Silber ein chemischer Komplex sei und weisen darauf hin, daß dasselbe durch fortschreitende Reinigung beständiger wird. Die Entwickelung von Wasserstoff, welche HANRIOT beobachtet hat, führen diese Forscher auf eine durch katalytische Wirkung des Silbers bewirkte vollständigere Zersetzung der Verunreinigungen des Kolloids zurück.

d) Theorie von Jordis.

Eine ähnliche Theorie des Kolloidalzustandes, welcher die Annahme chemischer Komplexe zugrunde liegt, hat E. JORDIS[2] geliefert.

Er ging dabei von Untersuchungen aus, welche in Gemeinschaft mit KANTER[3] zu dem Zwecke ausgeführt wurden, Kieselsäure nach GRAHAMs Angaben in völlig reinem, kolloidalen Zustande zu erhalten. Dabei trat die Erscheinung zutage, daß das Hydrosol umso unbeständiger wurde, je mehr ihm die geringen anhaftenden Mengen von Elektrolyt entzogen wurden. Diese geringen Mengen, welche bisher als Verunreinigungen angesehen wurden, scheinen also für den Solzustand wesentlich zu sein, indem sie gewissermaßen als „Solbildner" wirken.

Tatsächlich enthalten die meisten in der Literatur beschriebenen Sole kleine Mengen von „Verunreinigungen", so daß JORDIS annimmt, daß Hydrosole keine reinen Stoffe, sondern Analoga chemischer Verbindungen in verdünnter wässeriger Lösung seien und mindestens aus je einem, meist jedoch aus mehreren basischen und sauren Bestandteilen zusammengesetzt sind.

Unter dieser Annahme hätte man sich nach JORDIS die Bildung des Kieselsäurehydrosols folgendermaßen vorzustellen. In wässerigen Lösungen vollziehen sich einerseits elektrische Dissoziationsvorgänge, andererseits unter dem Einfluß des dissoziierten Wasserteils $H^{\cdot} + OH'$ hydrolytische Vorgänge. Eine wässerige Lösung von Natriumsilikat enthält daher eine ganze Anzahl verschiedener Bestandteile, wie aus folgender schematischer Darstellung zu erkennen ist:

$$Na_2SiO_3 + \begin{matrix} H^{\cdot} + OH' \\ H^{\cdot} + OH' \end{matrix} \left\langle \begin{matrix} \nearrow 2\,NaOH \longrightarrow NaOH + Na^{\cdot} + OH' \\ \\ \searrow H_2SiO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + HSiO_3 \rightleftarrows 2\,H^{\cdot} + SiO_3'' \end{matrix} \right. .$$

In diesem Zustande wird die Kieselsäure durch die große Menge vorhandener Natronlauge in wahrer Lösung erhalten, so daß eine 12 %ige Natriumsilikatlösung glatt durch den Dialysator geht. Wird jedoch durch irgendwelche Mittel die Menge freier Natronlauge verringert, so bleibt die Lösung, solange sie noch alkalische Reaktion besitzt, hydrolysiert, also wirklich gelöst, erst wenn das Verhältnis 15 Mol SiO_2 auf 1 Mol NaOH erreicht ist, reagiert die Lösung neutral, erweist sich gleichzeitig in diesem Punkte als nicht diffundierendes, echtes Hydrosol. Entzieht man diesem Sol noch weitere Mengen von Alkali, so geht es in das Gel über, das an sich befähigt ist, durch Einwirkung eines geringen Säureüberschusses neuerdings ein Sol zu bilden.

Folgende Schemata sind nach JORDIS geeignet, diese Vorgänge anzudeuten:

$$\underset{\text{Sol}}{Na_2O \cdot (SiO_2)_{30}} + 2\,HCl = \underset{\text{Gel}}{H_2O \cdot (SiO_2)_{30}} + 2\,NaCl \quad .$$

[1] Bull. Soc. Chim. Paris. (3) **29.** 543–546. 1903; **31.** 573—576. 1904. — [2] Sitzungsber. d. phys.-med. Soc. Erlangen. **36.** 47—107. 1904; Z. f. Elektr. **10.** 509—518. 1904. — [3] Z. anorg. Ch. **35.** 16—22. 1903.

Das Sol, welches aus diesem Gel durch Säureüberschuß entsteht, wäre analog ein chlorhaltiges Kieselsäurederivat:

$$[Si(OH)_4]_n \cdot Si <\begin{matrix}(OH)_3\\ Cl\end{matrix} \quad .$$

Hinsichtlich der Ursachen derartiger, von den gewöhnlichen Anschauungen über den Verlauf von Ionenreaktionen abweichenden Vorgänge vertritt JORDIS die Ansicht, daß bei Umsetzung gewisser Elektrolyte unter bestimmten Umständen infolge der individuellen Natur der beteiligten Stoffe neben der erwarteten Hauptreaktion Nebenreaktionen verlaufen können, die zur Entstehung anderer, jedoch vollkommen gesetzmäßiger Produkte führen.[1]

Ähnliche Verhältnisse lassen sich auch bei anderen Kolloiden wiedererkennen, so daß also bei der Entstehung kolloidaler Lösungen und kolloidaler Gele sowie beim Übergang von einem dieser Zustände in den anderen mit der größten Wahrscheinlichkeit nach JORDIS der wesentliche Einfluß chemischer Reaktionen angenommen werden kann.

Jedes Sol befindet sich im Zustande der beginnenden Abscheidung kleinster Teilchen, die in der Flüssigkeit suspendiert bleiben, wobei es nicht ohne weiteres abzusehen ist, welcher Anteil schon fest geworden (suspendiert), und welcher noch gelöst ist. Doch ist aus dem geringen osmotischen Drucken kolloidaler Sole zu schließen, daß nur sehr wenig wirklich gelöst ist. Lediglich diese Folgerung, keinesfalls jene, daß das Kolloid ein hohes Molekulargewicht besitzt, läßt sich aus der geringen osmotischen Wirkung ziehen.

Der Koagulationsvorgang beruht auf einem Zusammenschluß der vorhandenen schwebenden Teilchen zu größeren Gebilden. Alle Einflüsse, welche diesen Vorgang fördern, können daher Gelbildung verursachen. Daher führen auch rein physikalische Vorgänge, Entziehung des Lösungsmittels durch Konzentrieren, Austrocknen über Schwefelsäure, Zusatz wasserentziehender Stoffe u. a. zur Koagulation.

In weitaus den meisten Fällen sind jedoch offenbar chemische Vorgänge für die Gelbildung maßgebend. Sogar bei langsam verlaufenden Gerinnungen, die scheinbar ohne Hinzutreten eines Stoffes erfolgen, kann die Kohlensäure der Luft oder das aus dem Glas des Gefäßes stammende Alkali chemische Einflüsse auslösen.

Die Umstände, welche chemische Fällungswirkungen kolloidaler Sole veranlassen, können, der äußerst komplizierten Natur dieser Gebilde sowie auch der Elektrolytlösungen zufolge, der verschiedensten Natur sein, so daß kaum die einfachsten Fälle der Ausflockung völlig aufgeklärt sind.

Es geht aus dem früher Gesagten hervor, daß durch fortgesetzte Dialyse eines Sols die Solbildner entfernt werden, so daß das Gel entsteht; dementsprechend ist das Gel oftmals reiner zu erhalten, als das Sol. Hervorzuheben ist es, daß daher Gele von ihren Solen deutlich chemisch verschieden sind, so daß man nach JORDIS von einem Gleichgewicht Sol $\rightleftarrows$ Gel nicht ohne weiteres sprechen kann (vgl. P. VON SCHROEDER, p 67).

Da die Solbildner meist Säuren oder Basen sind, ist vor allem der Gehalt zugesetzter Lösungen an $H^{\cdot}$- bzw. OH'-Ion wichtig. Säuren und Basen, demgemäß auch hydrolysierte Salzlösungen neutralisieren den Solbildner, wodurch Fällung des Gels eintritt. Folgende Schemata versinnbildlichen nach JORDIS diesen Vorgang:

---

[1] Vgl. hierüber JORDIS, Vortr. 14. Vers. d. D. Bunsenges. Hamburg. 1907; Ref. Z. f. Elektr. **13**. 525—527. 1907.

$$\begin{array}{c} Na \cdot Coll + HX = H \cdot Coll + NaX \\ \text{Sol} \qquad\qquad \text{Gel} \\ Coll \cdot X + NaOH = Coll \cdot OH + NaX \end{array}$$

Im ersten Fall (z. B. Kieselsäuresol) ist Na Solbildner, die Säure HX fällt ein Gel aus, das sauer reagiert. Umgekehrt verhält es sich im zweiten Fall z. B. Tonerdehydrat).

Auch die eigentümlichen Vorgänge bei Eiweißlösungen (vgl. HARDY, p. 42) können auf Grund ähnlicher Annahmen gedeutet werden. Eiweiß wird von Alkali in Lösung gehalten, Säure fällt bei Neutralisation das Gel aus, dieses löst sich in geringem Säureüberschuß wieder; diese Lösung gibt mit Alkali neuerdings das Gel, welches sich im Alkaliüberschuß zu einem Sol löst.

Dieser Kreislauf von Vorgängen läßt sich nach JORDIS folgendermaßen darstellen:

Ausfällung des Gels	$Coll < {OH \atop K} + HX = Coll < {X \atop K} + H_2O$
Lösung des Gels in Säure . . .	$Coll < {X \atop K} + HX = Coll < {X \atop H} + KX$
Wiederausfällung d. Gels durch Alkali	$Coll < {X \atop H} + KOH = Coll < {X \atop K} + H_2O$
Lösung des Gels in Alkali . . .	$Coll < {X \atop K} + KOH = Coll < {OH \atop K} + KX$

Der neutralisierte Komplex $Coll < {X \atop K}$ stellt das Gel dar. In dem von Alkali in Lösung gehaltenen Eiweiß $Coll < {OH \atop K}$ bzw. anders geschrieben $K^{\cdot} - (Coll \cdot OH)'$ ist Eiweiß ein Bestandteil des komplexen Anions $(Coll \cdot OH)'$, in dem durch Säure gelösten $X' - (Coll \cdot H)^{\cdot}$ ist es hingegen ein Bestandteil des Kations $(Coll \cdot H)^{\cdot}$. Diese Erwägungen stimmen mit den experimentell festgestellten Tatsachen (vgl. p. 42) überein.

Die verschiedene Fällungswirkung von Alkalisalzen (vgl. PAULI, p. 68) wären dementsprechend vielleicht auf Verschiedenheiten der hydrolytischen Spaltung zurückzuführen.

Die Koagulation kann jedoch nicht nur — wie bisher beschrieben — einer Neutralisation des Solbildners zuzuschreiben sein, denn auch Elektrolytlösungen, deren Bestandteile scheinbar ohne Einfluß auf den Solbildner sind, fällen aus. Es muß dabei unterschieden werden, ob die Ionen des dissoziierten Elektrolytanteils, oder der undissoziierte Anteil (der die verschiedensten komplexen Zusammensetzungen aufweisen kann), ob ferner der gelöste Stoff selbst einwirkt (also z. B. wasserentziehend), oder ob nur gewisse Ionen desselben wirksam sind. Außerdem äußern sich nach JORDIS Ansicht rein chemische spezifische Wirkungen darin, daß gewisse Salze in besonders intensiver Weise koagulierend wirken (z. B. $AlCl_3$ auf As_2S_3, Citrate auf Eisenhydroxyd (vgl. hierzu p. 40). Eine einheitliche Deutung der Elektrolytwirkungen ist demnach bei dieser Mannigfaltigkeit von Erscheinungen nicht möglich.

Die Ladung der Sole charakterisiert sich theoretisch durch die Natur des Solbildners: im $Na - Coll$ (z. B. Kieselsäure durch Alkali als Sol erhalten) ist Coll sauer, wandert also im Stromgefälle zur Anode, umgekehrt ist in $Coll - X'$ (so Eisenhydroxyd mittels Salzsäure ins Sol verwandelt) Coll gewissermaßen Kation.

Läßt sich derartig die Wanderung im Stromgefälle erklären, so ergibt sich

die gegenseitige Ausfällung verschieden geladener Kolloide mit Notwendigkeit aus diesen Anschauungen. Das Schema

$$\mathrm{Coll'}-\mathrm{X'} + \mathrm{Na^{\cdot}}-\mathrm{Coll'} \longrightarrow \mathrm{Coll^{\cdot}} \cdot \mathrm{Coll'} + \mathrm{NaX}$$

deutet etwa derartige Neutralisationsvorgänge kolloidaler Sole an.

Das Studium des fertig gebildeten Gels genügt daher, wie JORDIS annimmt, keineswegs, um Schlüsse auf die Ursachen seiner Entstehung oder auf die Eigenschaften des entsprechenden Sols zu ziehen. Äußerlich kennzeichnet sich die Gelabscheidung durch eine fortgesetzte Abtrennung der unlöslichen Anteile von der Lösung, wobei sie zu einem einheitlichen Körper zusammenfließen oder -kleben können, doch braucht dies nicht notwendig einzutreten, denn es zeigt sich, daß dieses „Zusammenkleben" um so weniger auftritt, je reiner (also unlöslicher) das betreffende Gel ist. Es ist nach JORDIS nicht unmöglich, daß derartige Vorgänge auch für die Agglutinationserscheinungen wichtig sind, denn diese ließen sich so auffassen, daß die Kolloidsubstanz der Bakterien durch Agglutininaufnahme „unreiner", demzufolge klebend werden.

Andere Kolloide charakterisieren sich dadurch, daß keine Flockenbildung und Abtrennung von der Flüssigkeit, sondern eine spontane Erstarrung zu einer halbfesten Masse eintritt, als ob die ganze Lösung amorph erstarren würde. Hierbei bilden sich besondere Strukturen, die an sich die bedeutenden Oberflächenwirkungen derartiger Gebilde (Absorption usw.) erklären.

Ein reines Gel kann mit den verschiedensten Bestandteilen einer Salzlösung, in die es gebracht wird, in Reaktion treten. Eine wässrige Lösung von Kochsalz bietet z. B. die Bestandteile NaCl, $Na^{\cdot}$, Cl', $H^{\cdot}$, OH', HCl, NaOH usw., so daß etwa Kieselsäuregel, seiner amphoteren Natur entsprechend, der Lösung eine Anzahl von Anionen und Kationen entziehen und mit ihnen kolloidale Verbindungen bilden kann. Diese kolloidalen Verbindungen unterliegen der Dissoziation und Hydrolyse, werden also von der Zusammensetzung, Konzentration und Temperatur des Elektrolyten abhängen. Die Ansichten VAN BEMMELENS über Adsorptionsverbindungen (p. 129) bestätigen im allgemeinen diese Annahmen.

Doch hebt JORDIS hervor,[1] daß es sich hierbei keineswegs um einen im Sinne der Adsorptionstheorie und ihrer Gesetzmäßigkeiten verlaufenden Vorgang handelt, sondern daß derartige Absorptionsverbindungen Produkte normaler chemischer Reaktionen seien. Bei der Zersetzung von Natriumsilikat mit Salzsäure — in deren Verlauf sich bekanntlich kolloidale Kieselsäure bildet — soll z. B. diesen Ansichten zufolge ein Produkt entstehen, das infolge eigenartiger Nebenwirkungen bestimmte, chemisch gebundene Cl-Mengen enthält.

Dem Einwande, daß der Mangel eines stöchiometrischen Verhältnisses sowie die Inkonstanz des Gehaltes der Sole an Verunreinigungen gegen die Auffassung einer chemischen Bindung von „Solbildnern" spreche, begegnet JORDIS durch den Hinweis darauf, daß Formeln mit einfachen stöchiometrischen Werten überhaupt nur den festen Stoffen zukommen, während über die chemische Natur einer Lösung die einfache chemische Formel keinerlei Aufschluß geben kann.

Den weiteren Einwand, daß die BREDIGschen Metallsole dem Vorgang ihrer Bereitung gemäß, keinerlei Solbildner enthalten können, sucht JORDIS dadurch zu widerlegen, daß er auf die Verunreinigungen jedes, auch des reinsten Wassers, hinweist, welche zum Teil aus der Luft, aus dem Gefäßmaterial oder den Elektroden stammen. Diese Verunreinigungen treten nach JORDIS angeblich als konstitutive Bestandteile des betr. kolloidalen Metalls auf.

[1] Vgl. Z. f. Elektr. 13. 526. 1907.

A. LOTTERMOSER[1] hat neuerdings eine Reihe von Argumenten gegen die eben erörterte Theorie von JORDIS gebracht, indem er darauf hinweist, daß nicht nur Kieselsäure- und Zinnsäuregel durch Alkali peptisiert werden, wofür JORDIS Ansicht noch plausibel wäre, sondern ebenso Zinnsäuregoldpurpur und die zahlreichen nach PAAL mittels organischer Schutzkolloide hergestellten Metallkolloide; für diese zuletzt bezeichneten Vorgänge wäre die Annahme chemischer Komplexe immerhin eine gezwungene.

Die vielfach bewiesene Tatsache, daß gewisse geringe Elektrolytmengen integrierende Bestandteile der Hydrosole bilden und daß auch die Gelbildung in gewissen Fällen mit chemischen Reaktionen zusammenhängt[2], versucht LOTTERMOSER[3] in anderem Sinne zu deuten als durch die Annahme der Bildung chemischer Komplexe.

Er zeigte zunächst, daß man Hydrosole der Halogensilberverbindungen durch Ionenreaktionen in wässrigen Lösungen erhalten kann, wenn man sehr verdünnte Lösungen verwendet und immer das eine Ion vorwalten läßt.

Fügt man z. B. zu überschüssiger Jodkaliumlösung allmählich eine verdünnte Silbernitratlösung, so verschwinden zunächst die $Ag^{\cdot}$-Ionen, da sie sich mit den J'-Ionen zu undissoziierten Molekülen vereinigen; die überschüssigen J'-Ionen sind Solbildner, denn ist der Reaktionsendpunkt erreicht, also die J'-Ionen für undissoziierte AgJ verbraucht, so tritt durch überschüssige Ag-kationen Gelbildung ein.

Umgekehrt liegt die Sache, wenn zu überschüssiger Silbernitratlösung allmählich Jodkaliumlösung einfließt; es entsteht ein Hydrosol, für welches nunmehr die $Ag^{\cdot}$-Ionen Solbildner sind, während nach überschrittenem Reaktionsende die J'-Ionen das Gel ausfällen.

Diese experimentellen Tatsachen stimmen mit den Forderungen der Theorie BILLITZERs (p. 152) bestens überein. Durch Überführungsversuche konnte ferner festgestellt werden, daß das Hydrosol A, welches aus überschüssiger Jodkaliumlösung mittels Silbernitrat entsteht, anodische Konvektion zeigt, während das aus überschüssiger Silbernitratlösung durch Jodkalium bereitete Hydrosol B positive Ladung trägt. Im Falle A sind daher, auch gemäß dem Ladungssinn der Hydrosole, die J'-Ionen Solbildner, während $Ag^{\cdot}$-Ionen die Rolle von Kondensationskernen spielen; im Falle B hingegen erhalten die gleichgeladenen $Ag^{\cdot}$-Ionen den Solzustand, während die entgegengesetzt geladenen J'-Ionen Fällung hervorrufen.

Zu völlig ähnlichen Ergebnissen führten übrigens auch die entsprechenden Ionenreaktionen, die zu Hydrosolen des AgBr, AgCNS usw. führen.

Diesen Ansichten zufolge treten demnach die geringen Mengen von Elektrolyten nicht in das Molekül des kolloidalen Stoffes ein, sind also keineswegs chemisch gebunden, sondern erfüllen nur die Funktion, den kolloidalen Teilchen eine bestimmte Potentialdifferenz gegen das Medium zu erteilen.

6. Andere Theorien.

Es konnte gezeigt werden, daß die bisher dargelegten Theorien in einem gewissen inneren Zusammenhang stehen (vgl. p. 163) so daß von einem weiteren Ausbau dieser, durch eine beträchtliche Summe experimenteller und theoretischer Arbeit gewonnenen Basis die Erzielung eines allgemeinen theoretischen Stand

---

[1] J. pr. Chem. (2) **73.** 374—382. 1906. — [2] Es gelang LOTTERMOSER beim dialysierten Jodsilberhydrosol durch Koagulation mittels $AgNO_3$ ein höheres Gewicht des Gels festzustellen als bei Koagulation derselben Menge des Sols mittels HNO_3; die Gelbildung ist also in diesem Falle unzweifelhaft durch eine Ionenreaktion eingetreten. — [3] J. pr. Chem. **72** 39—56. 1905; **73.** 374—382. 1906.

punktes erhofft werden kann. Außer diesen haben jedoch eine große Zahl anderer Theorien versucht, die Ursachen und Eigentümlichkeiten des kolloidalen Zustandes zu erklären. Wenn nun von einer vollständigen und ausführlichen Erörterung dieser Arbeiten abgesehen wird, so geschieht es deshalb, weil einzelne davon ganz phantastische Vorstellungen entwickelt haben, die sich alsbald als unhaltbar erwiesen, andere dagegen nur geeignet erscheinen, bestimmte Eigenschaften der Kolloide aufzuklären, während noch andere von Voraussetzungen ausgehen, die sich in veränderter Form leicht den allgemeineren, bereits erörterten Theorien unterordnen.

Die wichtigsten dieser Theorien mögen jedoch hier Raum finden.

F. KRAFFT hat mit seinen Schülern eine Reihe von Experimentaluntersuchungen ausgeführt, die in interessanter Weise Analogien von Seifenlösungen mit kolloidalen Solen festgestellt haben.

Zunächst fanden F. KRAFFT und H. WIGLOW,[1] daß wässerige Lösungen von Seifen, also Natriumsalzen höherer Fettsäuren, wie z. B. Natriumstearat, -palmitat, -oleat, bei bestimmten Konzentrationen — etwa 20 bis 25 Prozent — annähernd denselben Siedepunkt besitzen, wie reines Wasser. Durch Ausfrieren oder Aussalzen scheidet sich aus solchen Lösungen die gelöste Seife aus. Diese Seifenlösungen verhalten sich also hierin ähnlich wie kolloidale Lösungen. F. KRAFFT und A. STRUTZ[2] berichten ferner, daß die Lösungen der Natriumsalze niederer Fettsäuren bei ähnlichen Konzentrationen hydrolytische Spaltung zeigen und den Siedepunkt des Wassers erhöhen, sich also wie Kristalloide verhalten. Übergänge zwischen diesen beiden Gruppen von Lösungen fettsaurer Salze bilden solche von Natriumnonylat und -laurinat. — Bei wässerigen Lösungen der Verbindungen aliphatischer Basen mit anorganischen Säuren konnten ähnliche Gesetzmäßigkeiten gezeigt werden. Die salzsauren Salze niedriger Amine, z. B. Methylaminchlorhydrat, zeigen nämlich in wässeriger Lösung Hydrolyse und verhalten sich wie Kristalloide, während z. B. eine Lösung von Hexadecylaminchlorhydrat $C_{16}H_{33}NH_2 \cdot HCl$ denselben Siedepunkt aufweist, wie reines Wasser. Methylammoniumpalmitat, eine Verbindung von organischer Säure und organischer Base ($C_{16}H_{31}O_2 \cdot NH_3 \cdot CH_3$), zeigte in wässeriger Lösung ein ähnliches Aussehen wie Seifenlösung, erhöhte den Siedepunkt des Wassers nicht und bildete beim Schütteln einen Schaum von sich auftürmenden Dodekaederzellen.

Aus diesen Arbeiten geht hervor, daß der kolloidale Zustand aufs engste mit den Molekulargrößen der kolloidal gelösten Substanz zusammenhängt und daß zwischen Kristalloiden und Kolloiden durchaus stetige Übergänge bestehen.

Im Gegensatze zu diesen Anschauungen führten hierauf L. KAHLENBERG und O. SCHREINER[3] aus, daß konzentrierte Seifenlösungen eine sehr hohe Oberflächenspannung besitzen, welche ein eigentliches Sieden verhindert, so daß die Ermittelung des Siedepunktes derartiger Lösungen überhaupt unsicher sei. Die Analogie mit den Kolloiden wäre demnach keineswegs bewiesen, ebensowenig durch die aussalzende Wirkung von Elektrolyten, denn kolloidale Sole werden im allgemeinen schon durch ganz geringe Mengen, Seifenlösungen jedoch erst durch beträchtliche Zusätze von Salzen ausgefällt. Auch die Tatsache, daß Seifenlösungen gute Elektrizitätsleiter sind, widerspreche dem Verhalten kolloidaler Lösungen.

Doch konnte F. KRAFFT[4] zeigen, daß nicht zu konzentrierte Seifenlösungen bei Zusatz von Kaliumchlorid die diesem Salze entsprechende Siedepunktserhöhung zeigen, was den oben bezeichneten Einwand entkräftet, und auch A. SMITS[5]

[1] Ber. **28**. 2573—2582. 1895. — [2] Ber. **29**. 1328—1334. 1896. — [3] Z. phys. Ch. **27**. 552—566. 1898. — [4] Ber. **32**. 1584—1596. 1899. — [5] Versl. Kon. Akad. d. Wet. Amsterdam. 1900/01. 112—116; Z. phys. Ch. **45**. 608—612. 1903.

schloß sich neuerdings der Ansicht an, daß hochmolekulare Seifenlösungen tatsächlich ein den kolloidalen Lösungen analoges Verhalten zeigen.

Dürften diese Arbeiten speziell für die Frage der Übergänge zwischen Kristalloiden und Kolloiden hohes Interesse beanspruchen, so zeigte es sich, daß theoretische Hypothesen, welche KRAFFT aus diesen Tatsachen folgerte, wenig geeignet sind, zur Aufklärung der Natur des Kolloidalzustandes beizutragen.

Er ging hierbei von der hypothetischen Annahme aus,[1] daß die Kolloide in ihren Lösungen nicht aus Molekülkomplexen, sondern aus Einzelmolekülen bestehen sollen, die den Gasgesetzen nicht folgen, also sich nicht wie Gasmoleküle bewegen, sondern in sehr kleinen geschlossenen Bahnen oder Oberflächen rotieren. Derartige Oberflächen oder flüssige Bläschen („Protozellarbläschen") würden durch die kolloidalen Moleküle ganz bedeckt und schließen das Lösungsmittel ein. Bei gleicher Beschaffenheit dieser Bläschen wäre die Lösung völlig homogen, unter Umständen könnten sich die Wände der Bläschen berühren, zusammenfließen und dadurch Wände polygonaler Zellen, Strukturen bilden.

So stellte dieser Forscher sich z. B. die Entstehung von Myelinformen vor,[2] die beim Einbringen von Heptylaminseifen in Wasser (vgl. p. 88) auftreten.

Konnten diese Hypothesen noch teilweise mit den älteren Mizellartheorien in Einklang gebracht werden[3], so bewegen sich die Arbeiten, welche späterhin auf Grundlage der Ansichten KRAFFTs entstanden, auf völlig eigenartigen Bahnen. KRAFFTs Schüler F. DIEHL[4] glaubt das Wasser als Kolloid betrachten zu müssen, dessen kleinste Teilchen sich in festgeschlossenen Kurven bewegen; jeder Wassertropfen wäre ein kompliziertes Konglomerat kleinster Wassertröpfchen, in denen sich die Moleküle in rascher rotierender Bewegung befinden. Diese Bewegung soll sich nun auf feinste, im Wasser zerteilte feste Partikelchen übertragen und dadurch die BROWNsche Molekularbewegung (siehe p. 29) hervorrufen. Die bereits erwähnten Myelinformen, welche beim Einbringen von Heptylaminseifen z. B. ölsaurem Heptylamin, $C_{18}H_{33}O_2 \cdot NH_3 \cdot C_7H_{15}$, erukasaurem Heptylamin, $C_{22}H_{41}O_2 \cdot NH_3 \cdot C_7H_{15}$ usw. in Wasser entstehen, zeigen bei ihrer Bildung äußerst lebhafte Bewegungserscheinungen, welche von ihm ähnlichen inneren Strömungen des Wassers zugeschrieben werden.

Eine Theorie, welche J. STARK[5] über die Pseudofällung entwickelte, kann als völlig unhaltbar bezeichnet werden. Durch die Mischung von Wasser, in dem feine Teilchen suspendiert sind, mit einer Salzlösung, soll eine Volumkontraktion stattfinden, wobei aus den mit Luft gesättigten Flüssigkeiten eine der Kontraktion entsprechende Luftmenge frei werden soll, die nicht entweicht, sondern an den suspendierten Teilchen haften bleibt und Bewegungen hervorrufen soll, die zur Vereinigung der Teilchen führen. Es wäre dies ein ähnlicher Vorgang, wie die Nebel- und Regenbildung, welche durch primäre Absetzung von Wasserteilchen aus einer übersättigten Wasserdampfatmosphäre an schwebenden Staubteilchen ausgelöst wird, worauf sich diese mit Wasser beladenen Staubteilchen zu Tropfen vereinigen. Diese Hypothese sollte durch die mikroskopische Beobachtung von Luftbläschen an den Ausflockungen von Kolloiden, ferner durch die Tatsache bewiesen werden, daß bei Mischung ausgekochter, also luftfreier Flüssigkeiten, die Flockenbildung viel langsamer eintrat.

G. BREDIG und A. COEHN[6] kennzeichneten jedoch alsbald die Schwächen dieser Theorie, außerdem konnte G. BREDIG[7] zeigen, daß Suspensionen, denen

[1] Ber. 29. 1334—1344. 1896. [2] Z. physikal. Ch. 35. 364—375. 1902; mit R. F[illegible], ebenda 33. [illegible] 1900. [3] Vergl. VAN BEMMELEN, Z. anorg. Ch. 13. 313 [illegible]. — [4] Über die innere Struktur des Wassers und ihren Einfluß auf Bildung kolloidaler Lösungen. Diss. Heidelberg 1904. [5] Ann. Phys. (3) 68. 117—124. 618—619. 1899. [6] Z. phys. Ch. 32. [illegible] 1900. [7] „Anorganische Fermente." p. 14.

nan unter der Luftpumpe die Luft entzogen hatte, keineswegs die Fähigkeit 'erlieren, bei darauffolgendem Zusatz eines ausgekochten (luftfreien) Elektrolyten uszuflocken.

S. POSTERNAK [1] schreibt den Kolloidteilchen außerordentliche Elastizität u, so daß sie unter bestimmten Einflüssen ihr Volumen ändern können. leibt das Volumen unter einer bestimmten Grenze, so ist der Körper löslich, berschreitet er diese, so wird er unlöslich. Nichtdissoziierte Moleküle, wie sie ı konzentrierteren Lösungen vorhanden sind, setzen sich nun an der Oberfläche er Kolloidteile (Mizellen) fest, verhindern jede Umwandlung und verursachen as Unlöslichwerden, wobei sie an der Oberfläche haften und daher ins Koyulum übergehen. Dissoziierte Moleküle können hingegen das Volumen der lizellen verringern, also eine Auflösung des Kolloids bewirken. — Gegen diese nehin etwas phantastische Auffassung brachte G. WYROUBOFF [2] den Einwand, aß verschiedene kolloidale Gele (Thoriumoxyd und Sulfochromsäure) nicht die eringsten Spuren des Elektrolyten enthalten, der ihre Koagulation bewirkt hatte.

Hypothetische Vorstellungen entwickelt auch P. D. ZACHARIAS,[3] indem er den ristalloiden kleine, einfache und relativ leichte Moleküle, den Kolloiden hinegen größere, ebene und unelastisch biegsame Moleküle („Membranmolekel") ischreibt, welch letztere zu einem unelastischen Maschenwerk (Zellenstruktur) usammentreten können. Mit der Größe und Komplexität des kolloidalen Moleüls soll die chemische Trägheit der Kolloide in Zusammenhang stehen. Das laschenwerk ist bis zu einem gewissen Grade mit Flüssigkeit quellbar, absorbiert ıfolge seiner unelastischen Beschaffenheit die aufgenommene Flüssigkeit und ermag unter Umständen so weit aufzuquellen, daß der Zusammenhang des letzes gelöst wird und die einzelnen Membranmoleküle von der Flüssigkeit zu inem homogenen Gebilde mitgerissen werden (Sol). Ein derartiges Gebilde ist edoch nicht stabil und geht mit der Zeit entweder in ein kristallinisches Gebilde der in das frühere Maschenwerk über.

Interessante theoretische Betrachtungen, welche ein sehr anschauliches Bild ler bestehenden Verhältnisse geben, hat F. G. DONNAN [4] veröffentlicht. Er hält lie Bezeichnung „Suspension" für nicht hinreichend zur Kennzeichnung des olloidalen Zustandes, dieser soll vielmehr seine Ursache in einem Prozeß molarer, nechanischer Zertrümmerung bei der Einwirkung des Lösungsmittels auf das feste Kolloid haben. Denkt man sich ein kleines Volumelement des festen Kolloids n der betreffenden Flüssigkeit, so wirken auf dasselbe zwei entgegengesetzte Kräfte: die Anziehung des Innern des festen Stoffes einerseits, jene der lüssigkeit andreerseits. Bei einer bestimmten kritischen Dicke der Volumelemente les Stoffes können sich diese beiden Kräfte gerade ausgleichen, in diesem Zutand hört jedoch die weitere Verteilung des Körpers auf, es bleibt ein zweihasiges System bestehen, in welchem der feste Stoff außerordentlich fein verilt ist — also eine kolloidale Lösung.

Diese Theorie erklärt, warum ein Stoff mit gewissen Lösungsmitteln olloidale, mit anderen wirkliche Lösungen liefert; die anziehende Kraft der lüssigkeit wird sich eben je nach der Natur der letzteren sehr ändern und ann daher nur in bestimmten Fällen nach den oben entwickelten Prinzipien zu inem Gleichgewicht führen. Ebenso wird hiernach auch klar, daß es alle Abufungen zwischen wahren und kolloidalen Lösungen geben muß.

---

[1] Ann. Inst. Pasteur. **15**. 85. 1901. — [2] Bull. Soc. Chim. Paris. (3) **25**. 1016—1022. 901. — [3] Z. phys. Ch. **39**. 468—484. 1902. — [4] Philos. Mag. (6) **1**. 647—652. 1901; Z. ys. Ch. **37**. 735—743. 1901.

Der von DONNAN charakterisierte Verteilungsvorgang vollzieht sich Mitwirkung elektrolytischer Dissoziation und ohne Lösungstension, er kan Grund der Kapillaritätstheorie von LAPLACE, welche Anziehungskräfte zwi gleichartigen und verschiedenartigen Körpern annimmt, völlig erklärt werde DONNAN in einer weiteren Abhandlung gezeigt hat.[1]

R. ZSIGMONDY[2] ist der Ansicht, daß die theoretischen Voraussetz DONNANs eine notwendige Ergänzung der elektrischen Theorien bilden, da durch die Annahme gewisser Anziehungskräfte zwischen Kolloid und umg dem Medium eine theoretische Begründung erhält, auf Grund welcher die Vo der kolloidalen Auflösung, des Bestehens einer Oberflächenspannung a Grenze von Kolloid und Flüssigkeit und des Verlaufes von Kolloidreak eine einheitliche und anschauliche Erklärung finden. Statt des Ausdruckes pension" soll zur Kennzeichnung der überaus kleinen Teilchendimensione Ausdruck „Zerteilung" die kolloidalen Sole charakterisieren (vgl. hierüber p.

Die Natur des festen Stoffes ist nach ZSIGMONDY für seine Fäh kolloidal gelöst zu werden, bestimmend. Nur dann, wenn der betreffende in der Flüssigkeit annähernd unlöslich ist, werden die Kristallkeime so bleiben und so wenig anwachsen, daß die scheinbare Homogenität des Sy gewahrt bleibt.

U. FRIEDEMANN[3] suchte thermodynamische Prinzipien auf den V der Kolloidfällungen anzuwenden. Er bezeichnet als primäre Kolloideigensc das Fehlen des osmotischen Druckes sowie die irreversiblen Zustandsänder (Hitzekoagulation, Elektrolytfällung); als sekundäre Eigenschaften, dere ziehungen zu den Begriffen über den Kolloidalzustand nicht klar ersichtlich die Kataphorese, die optische Inhomogenität und die schwere Dialysiert durch Membranen. Die Kolloidreaktionen sind dadurch ausgezeichnet, d maximale Arbeit der durch dieselben hervorgerufenen Zustandsänderunge nicht aus der Trennung der reagierenden Bestandteile vom Lösungsmitt rechnen läßt.

Für die Zustandsänderungen idealer Kolloide, also solcher die osmotischen Druck zeigen, ist weder die gewöhnliche Anwendung des M wirkungsgesetzes, noch jene des Verteilungssatzes zulässig.

Besonders wichtig ist für die Charakterisierung einer kolloidalen L der quantitative Verlauf von Fällungsreaktionen mit anderen Kolloiden, da unmittelbar im Wesen der kolloidalen Lösung begründet ist. Den tionsverlauf müßte man aber nicht nur empirisch feststellen, sondern auch retisch berechnen können. Gelänge es, eine der Kolloidfällungen reversi leiten, so könnte man die maximale Arbeit dieser Zustandsänderung bere und unter Berücksichtigung der thermodynamischen Gleichgewichtsbeding zu einem Reaktionsgesetz gelangen, in dem aber wahrscheinlich die a Massen nicht wie beim Massenwirkungsgesetz durch die Konzentration de gierenden Bestandteile, sondern durch die Intensitätsfaktoren der sich änd Energieformen — der elektrischen oder der Oberflächenenergie — repräs sein würden.

Die Vorgänge bei der Fällung unterscheiden sich demnach wesentlic den bei wirklichen Lösungen auftretenden Reaktionen, doch verschwindet Unterschied umsomehr, je mehr sich die kolloidale Lösung der wirklichen So erklärt es sich auch, daß gewisse Immunitätsreaktionen (Agglutinatio Präzipitation) einen Verlauf zeigen, der annähernd dem Massenwirkung

[1] Z. phys. Ch. **46**. 197—212. 1903. — [2] „Zur Erkenntnis der Kolloide." p.
[3] Z. f. klin. Med. **55**. 1905.

und Verteilungssatz entspricht (vgl. p. 142); doch ist eine genaue Übereinstimmung, mit diesen Gesetzen sobald es sich um Kolloide handelt, ausgeschlossen.

Es sei ferner kurz darauf hingewiesen, daß J. PERRIN[1] die Stabilität kolloidaler Sole mit der Eigenschaft der solbildenden Flüssigkeiten — wie Schwefelsäure, Wasser, Alkohol, Glyzerin usw. — eine abnorm hohe Dielektrizitätskonstante und daher ein großes Ionisationsvermögen aufzuweisen, in Zusammenhang brachte. — T. SVEDBERG[2] zeigte jedoch, daß sich stabile Organosole des Platins auch in Medien von geringer Dielektrizitätskonstante herstellen lassen.

Die von BURTON[3] aufgestellte Theorie, welche aus der Natur des zerteilten Metalls und dem Dissoziationszustand des flüssigen Mediums Schlüsse auf die Stabilität des betreffenden Sols zu gewinnen sucht, sei nur kurz genannt, da ihr noch kein genügendes experimentelles Material zugrunde liegt.

In jüngster Zeit wiesen endlich J. DUCLAUX[4] und H. FREUNDLICH[5] auf die Möglichkeit eines Zusammenhanges zwischen der BROWNschen Molekularbewegung und der Stabilität von kolloidalen Solen hin; ähnliche Annahmen hatten bereits früher S. EXNER[6] und C. MALTÉZOS[7] hinsichtlich der Stabilität und Ausflockung mechanischer Suspensionen geäußert.

[1] Journ. de Chim. Phys. **2.** 601—651. 1905. — [2] Ark. för Kemi, Min. och Geol. **2.** Nr. 30. 1907; Z. f. Chem. und Ind. d. Koll. **1.** 161—164. 1906. — [3] Phil. Mag. **12.** 472. 1906. — [4] Journ. de Chim. Phys. **5.** 47. 1907. — [5] Z. f. Chem. und Ind. d. Koll. **1.** 321. 1907. — [6] Wien. Ber. **56.** 116—123. 1867. — [7] C. rend. **121.** 303—305. 1895.

Systematik der Kolloide.

Vergleicht man die Eigenschaften kolloidaler Lösungen, so tritt deutlich die Tatsache hervor, daß gewisse Sole sich in ihrem Verhalten aufs Vollkommenste den mechanischen Suspensionen angliedern, während andere hingegen Eigenschaften aufweisen, welche auf eine weitgehende Annäherung zu den wahren Lösungen schließen lassen. Im Zusammenhang damit steht die Tatsache, daß es eine scharfe Grenze zwischen Kristalloiden und Kolloiden im Sinne GRAHAMS nicht gibt, daß vielmehr zwischen den typischen Erscheinungsformen der Suspensionen, kolloidalen Lösungen und wahren Lösungen offenbar zahlreiche Übergänge bestehen.

Bereits gelegentlich der Erörterung der Eigenschaften kolloidaler Lösungen konnte vielfach darauf hingewiesen werden, daß diese nicht bei allen Solen in völlig typischer Weise auftreten. Gewisse Sole diffundieren gar nicht durch eine Membran, andere lassen deutliche Anzeichen von Diffusion erkennen (p. 12). Im Hinblick hierauf sind Diffusionsversuche bemerkenswert, die in jüngster Zeit R. O. HERZOG[1] angestellt hat. Die optischen Eigenschaften sind völlig abgestuft: von deutlicher Opaleszenz bis zu einer mittels ultramikroskopischer Beleuchtung nicht mehr erkennbaren Inhomogenität finden sich alle Grade der Heterogenität bei verschiedenen Solen; die Einzelteilchen sind sehr verschieden groß und zwar nicht nur bei den kolloidalen Lösungen verschiedener Stoffe, sondern sogar bei verschiedenen kolloidalen Lösungen desselben Stoffes (p. 23 u. ff.).

Auch die Koagulationserscheinungen spielen sich in völlig verschiedener Weise ab: gewisse Sole sind gegen Elektrolytzusatz äußerst empfindlich, flocken jedoch durch Erhitzung nicht aus, bei anderen äußert sich jedoch gerade das umgekehrte Verhalten (vgl. p. 46).

1. Klassifikation der Kolloide.

Um die verschiedenen Erscheinungsformen der kolloidalen Lösungen zu kennzeichnen, wurden mehrfach Vorschläge gemacht, durch Gruppierung derartiger Gebilde von ähnlichem Verhalten bestimmte Klassen von Kolloiden zu unterscheiden und hierdurch Einteilungssysteme für die verschiedenen Arten von Kolloidgebilden zu schaffen.

So versuchte zunächst A. SABANEJEW[2] auf Grund seiner kryoskopischen Untersuchungen kolloidaler Lösungen eine Einteilung nach der Größe der derart

[1] Vortr. 14. Vers. d. D. Bunsen-Ges. Hamburg. 1907. Ref. Z. Elektr. **13**. 533—539. 1907. — [2] Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **23**. I. 80—83. 1891.

altenen Molekulargewichte vorzunehmen, derzufolge niedere, unechte lloide mit einem Molekulargewicht unter 30000 (Wolframsäure, Molybdänıre, Dextrin, Gummi) von höheren, typischen Kolloiden unterschieden rden, deren Lösungen keine meßbare Gefrierpunktsdepression zeigen, welche o demgemäß ein außerordentlich hohes Molekulargewicht besitzen.

H. PICTON[1] betonte den stetigen Übergang zwischen den Eigenschaften stalloider und kolloidaler Lösungen und teilte die Sole nach ihrem optischen rhalten in:

1. Kolloidale Lösungen, deren Teilchen unter dem Mikroskop erkennbar sind (HgS, As_2S_3);
2. kolloidale Lösungen, in denen die Molekularaggregate durch sonstige optische oder andere Mittel, z. B. TYNDALLS Versuch, erkennbar sind (Sulfide, Kieselsäure, Oxydhydrate des Fe, Cr, Al, Stärke);
3. Sole, in denen die Teilchen nicht mehr wahrnehmbar sind (Molybdänsäure, Kieselsäure bei Gegenwart von Salzsäure).

Legt man diese Einteilung zugrunde, so zeigt es sich, daß manche scheine Kristalloide (z. B. Lösungen von Ferrichlorid, Oxyhämoglobin usw.) ihrem ischen Verhalten gemäß den ersten beiden Gruppen der Kolloide beirdnen sind.

W. B. HARDY[2] teilte die kolloidalen Lösungen auf Grund ihres Verhaltens Zustandsänderungen (Koagulation durch Elektrolyte oder durch Tempeıreinflüsse) in reversible und nicht reversible ein. Doch sei darauf hiniesen, daß durch eine derartige Unterscheidung nicht das Kolloid selbst, dern nur die betreffende Zustandsänderung charakterisiert ist, denn dase Sol vermag mit verschiedenen Elektrolyten, ja selbst mit demselben Elekyten in verschiedenen Konzentrationen einmal reversible, ein anderes Mal irresible Gele zu geben. Zinnsäuresol liefert z. B. mit Säuren und den meisten zen irreversible, mit Kochsalz oder Ätzkali reversible Fällung.

A. MÜLLER[3] grenzt das Gebiet jener Kolloide, die sich ähnlich wie Suspennen feiner Teile verhalten, gegen jenes der Sole ab, welche in ihren Eigenaften sich den wahren Lösungen anschließen (z. B. Eiweißlösungen). Die als spensionen charakterisierten Gebilde werden von ihm ferner nach der Art s suspendierenden Mediums in kolloidale Lösungen, bei denen Wasser r eine Flüssigkeit von geringer Viskosität und in solche, bei denen eine ssigkeit von hoher Viskosität das Medium bildet, unterschieden. Zu den pensionsartigen kolloidalen Lösungen der ersten Gruppe zählen z. B. Metalllrosole und Metallsulfidhydrosole, unter die zweite Gruppe wären hingegen ch Schutzkolloide erhaltene anorganische Sole und z. B. Goldrubinglas einihen.

H. BECHHOLD[4] unterscheidet in ähnlicher Weise Kolloide erster Ordng, Lösungen hochmolekularer Verbindungen, zu welchen besonders organische loide wie Dextrin, Tannin, Eiweiß usw. gehören, von Kolloiden zweiter dnung, welchen die meisten reinen Hydrosole anorganischer Stoffe beihlen wären.

A. A. NOYES[5] zieht das äußere Aussehen und die Eigenschaften oidaler Lösungen in Betracht und klassifiziert demgemäß diese Gebilde einers in viskose, durch Salze schwer koagulierbare „kolloidale Lösungen" und ererseits in nicht viskose, nicht gelatinierende, aber durch Salze leicht ausare „kolloidale Suspensionen".

---

[1] Journ. Chem. Soc. **61.** 137—147. 1892. — [2] Proc. Roy. Soc. London. **66.** 95—109.). — [3] Z. anorg. Ch. **36.** 340—345. 1903. — [4] Z. phys. Ch. **48.** 392. 1904. — [5] Journ. r. Chem. Soc. **27.** 85. 1905.

J. PERRIN[1] bezeichnet, wie bereits erwähnt wurde (p. 46), den Verlauf des Koagulationsvorganges als typisches Merkmal der kolloidalen Sole und benennt die stabileren Sole, welche sehr wasserreiche Gele liefern, die nach dem Trocknen neuerlich Wasser aufnehmen können (z. B. Gummi usw.), als „hydrophile Hydrosole", kolloidale Lösungen hingegen, die sich durch Zusatz geringer Elektrolytmengen koagulieren lassen (also Hydrosole der Metalle und Metallsulfide), als „nicht hydrophile Sole".

R. ZSIGMONDY[2] ordnet die Kolloide einerseits nach der Teilchengröße, andererseits nach dem Prinzipe der Reversibilität in ein System, das von dem mikroskopischen Gebiete der Suspensionen über das ultramikroskopische Gebiet der verschiedenen Kolloide graduell zu den hochmolekularen organischen Kolloiden und wahren Lösungen führt. Die Reversibilität bezieht sich hierbei lediglich auf das Verhalten der bei gewöhnlicher Temperatur eingetrockneten Gele; sind diese befähigt, sich in Wasser neuerlich zum Sol zu verteilen, so ist das Kolloid reversibel, anderenfalls ist es irreversibel. Zu der ersten Gruppe zählen die mittels Schutzkolloiden gewonnenen Sole, Farbstoff- und Eiweißlösungen, zu der zweiten die kolloidalen Metalle, Sulfide, viele Oxyde usw.

In jüngster Zeit hat WOLFG. OSTWALD[3] versucht, von einem umfassenderen Gesichtspunkt aus Grundlagen für eine Systematik der Kolloide zu gewinnen. Die ganz allgemeine Annahme, daß kolloidale Lösungen mikroheterogene, meist zweiphasige Systeme sind, deren eine Phase, das Dispersionsmittel, flüssig ist, läßt für den Aggregatzustand der zweiten („dispersen") Phase verschiedene Möglichkeiten bestehen, die bereits G. QUINCKE diskutiert hatte. Ist letztere gasförmig, so hat das Gebilde den Charakter eines Schaumes, ist sie flüssig, so liegt eine Emulsion vor, ist sie endlich fest, so muß das System als Suspension bezeichnet werden. Von den schaumartigen Gebilden, die für das Gebiet der Kolloidchemie weniger erheblich sind, abgesehen, müssen daher je nach dem Aggregatzustand der dispersen Phasen zwei Arten kolloidaler Lösungen unterschieden werden: die Emulsionskolloide und die Suspensionskolloide.

Es hat sich nun bei Versuchen, welche J. FRIEDLÄNDER[4] angestellt hatte, gezeigt, daß Suspensionen und zwar solche mit mikroskopisch deutlich sichtbarer fester disperser Phase (z. B. eine Suspension von Kolophonium in Wasser), jedoch auch Suspensionskolloide, also Gebilde mit ultramikroskopischer Zerteilung der festen Phase (wie z. B. Platinhydrosol), eine von ihrem Dispersionsmittel (Wasser) sehr wenig verschiedene innere Reibung besitzen. Emulsionen hingegen, die sich im Zustande sehr weitgehender Zerteilung befinden, z. B. Systeme von Wasser-Isobuttersäure, Benzol-Wasser-Essigsäure usw., weisen eine bedeutend höhere innere Reibung auf, als jeder der beiden Bestandteile für sich.

Wie FRIEDLÄNDER weiter zeigte, kann man aus Alkohol, Kolophonium und Wasser zweierlei Gebilde herstellen. Gießt man in viel Wasser einige Tropfen alkoholischer Kolophoniumlösung, so scheidet sich das in Wasser praktisch unlösliche Kolophonium in fein verteiltem, festen Zustande aus, es entsteht also eine Suspension. Fügt man hingegen zu einer konzentrierten alkoholischen Kolophoniumlösung einige Tropfen Wasser, so entsteht wahrscheinlich durch Ausscheidung kleiner Tröpfchen Wasser-Alkohol, also einer Flüssigkeit, eine Trübung, die als Emulsion anzusehen ist.

Die beiden eben beschriebenen, aus denselben drei Komponenten hergestellten Gebilde zeigen nun beträchtliche Verschiedenheiten. Zunächst zeigt

[1] Journ. de Chim. Phys. **3.** 50. 1905. — [2] „Zur Erkenntnis der Kolloide". p. 16—25, Tafel 1. — [3] Z. f. Chem. und Ind. d. Koll. **1.** 291—300, 331—341. 1907. — [4] Z. phys. Ch. **38.** 385—440. 1901.

sich, in Übereinstimmung mit dem bereits Gesagten, daß die Emulsion eine bedeutend höhere innere Reibung besitzt als die Suspension von Kolophonium. Ferner konnte, während die Suspension durch Elektrolytzusatz irreversibel koaguliert wurde, die genannte Emulsion weder durch Temperaturerhöhung, noch durch Elektrolyte leicht koaguliert werden, sie bildete jedoch bei tieferen Temperaturen ein völlig reversibles Gel, besaß also gewissermaßen Gelatinierungsvermögen.

Die Übereinstimmung der Eigenschaften dieser verschiedenen Gebilde mit jenen von verschiedenen Arten von kolloidalen Lösungen, also z. B. die leichte Koagulierbarkeit und unveränderte innere Reibung der Kolophoniumsuspension mit den Metallsolen, andererseits die Unempfindlichkeit gegen Elektrolyte, höhere Viskosität und Gelatinierbarkeit der beschriebenen Emulsion mit organischen Kolloiden (Gelatine, Eiweiß usw.), führt OSTWALD dazu, die typischen Unterschiede zwischen kolloidalen Lösungen im Aggregatzustand der dispersen Phase zu suchen, was übrigens auch bereits QUINCKE vor ihm in seinen zahlreichen Studien (l. c.) getan hat. Die bereits gegebene, hiervon ausgehende Unterscheidung zweier Hauptklassen von kolloidalen Lösungen würde daher folgendermaßen zu treffen sein:

1. Suspensionskolloide; disperse Phase fest. Leicht durch Elektrolyte koagulierbar, nicht gelatinierbar, nicht quellbar, innere Reibung wenig verschieden von der des Wassers (etwa den nicht hydrophilen Solen PERRINS entsprechend): Metallhydrosole, Metallsulfidhydrosole.
2. Emulsionskolloide; disperse Phase flüssig. Im allgemeinen schwerer koagulierbar, durch Abkühlung oftmals gelatinierend, viskoser als reines Wasser, das Gel meist quellbar (analog den hydrophilen Solen PERRINS): Gelatine, Eiweiß usw.

2. Übergänge zwischen Kolloiden und Kristalloiden.

Zahlreiche Umstände, vor allem jedoch die Ergebnisse von Diffusionsversuchen sowie der Bestimmungen des osmotischen Druckes und der hiermit zusammenhängenden Konstanten für Lösungen (Siede- und Gefrierpunkt), haben erwiesen, daß zwischen Kristalloiden und kolloidalen Lösungen keinerlei scharfe Grenze besteht, sondern daß zahlreiche stetige Übergänge zwischen diesen Gruppen von Gebilden existieren.

Schon die früher erwähnten Arbeiten KRAFFTS (vgl. p. 179) über Lösungen organischer Salze zeigten, daß sich Übergänge zwischen den charakteristisch kristalloiden Natriumsalzlösungen niederer Fettsäuren und den kolloidähnlichen Seifenlösungen finden lassen.

G. BRUNI und N. PAPPADÀ,[1] nach deren Ansicht wohl nicht nur ein gradueller, sondern ein durchaus wesentlicher Unterschied zwischen kolloidalen und kristalloiden Lösungen bestehen soll, finden in den sog. „Halbkolloiden", als die sie besonders Dextrin und Wolframsäure bezeichnen, Stoffe, die infolge ihres hohen Molekulargewichts Lösungen bilden, welche sich den Eigenschaften der kolloidalen Sole enge ausschließen.

Nach K. SPIRO[2] deuten verschiedene Umstände — wie partielle Filtrierbarkeit und geringer osmotischer Druck der Sole — darauf hin, daß ein Teil des Stoffes in wahrer Lösung sei, so daß keinesfalls eine scharfe Trennung zwischen Kolloiden und Kristalloiden möglich ist. Um zu einem klaren Begriffe zu gelangen, werden von SPIRO den kolloidalen Stoffen Unlöslichkeit und Quellbarkeit

[1] Atti R. Accad. dei Lincei. (5) 9. I. 354—358. 1900. — [2] Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 5. 276—296. 1903.

als charakteristische Eigenschaften zugeschrieben. Sind diese Eigenschaften nicht vorhanden, so soll der betreffende Stoff trotz seines analogen Verhaltens kein Kolloid — (z. B. Ovalbumin, Serumalbumin, Hämoglobin) — sondern ein wahres Kristalloid sein, dessen abweichendes Verhalten dem hohen Molekulargewicht zuzuschreiben wäre.

Neuerdings hat B. KURILOFF[1] Versuche mit Zinkhydroxyd veröffentlicht, das durch Zusatz einer eben genügenden Menge Ammoniak gelöst wird. Eine derartige Lösung scheidet beim Erwärmen sowie beim Zusatz gewisser Elektrolyte ein kolloidales Gel aus, so daß der ganze Prozeß, ausgehend von einer Zinkchloridlösung, folgenden Verlauf zeigt. Bis zu einem Maximum ansteigend tritt zunächst ein Gebiet der wachsenden Niederschlagsmenge auf, für welches das Massenwirkungsgesetz anwendbar ist. Über ein Grenzgebiet totaler Koagulation gelangt das System in ein Gebiet der abnehmenden Niederschlagsmenge, für welches das Massenwirkungsgesetz nicht mehr gilt, da es sich nunmehr um ein kolloidales Gebilde handelt. Nun kann neuerdings ein Grenzgebiet zwischen diesem abnehmenden und einem durch Erwärmung oder Elektrolytwirkung wieder zurückkehrenden Niederschlages, endlich ein Gebiet der Zunahme des derartig sich bildenden Gels unterschieden werden. Davon ausgehend stellt dieser Verfasser in einer sehr spekulativen Übersicht die Übergänge von Urstoff bis zum Protoplasma zusammen, in welcher den Kolloiden eine bestimmte Stellung zugewiesen wird.

Die erwähnten ammoniakalischen Lösungen von Zinkhydroxyd sollen hierin gewissermaßen Übergängen zwischen „Additionsverbindungen“ und kolloidalen Hydrogelen entsprechen.

Es ergibt sich hier auch Gelegenheit, auf einen Versuch hinzuweisen, den A. MÜLLER[2] angegeben hat. Glyzerin besitzt die Fähigkeit, in verschiedenem Maße Metallhydroxyde zu lösen, in besonders großen Mengen löst es z. B. frisch gebildetes Cerohydroxyd. Derartige Lösungen werden nun bei Verdünnung mit Wasser hydrolytisch gespalten, wobei sie sich ganz graduell trüben und schließlich das Gel ausfallen lassen. Die Trübung der zunächst völlig klaren Lösung vollzieht sich um so rascher, je stärker das Gemenge vorher verdünnt wurde.

Wie nun W. BILTZ[3] bei ultramikroskopischer Beobachtungen derartiger verdünnter Cerhydroxyd-Glyzerinlösungen fand, erfolgt hierin die Abscheidung des Cerhydroxyds durchaus kontinuierlich; anfänglich sind ultramikroskopisch nur ganz wenige Einzelteilchen sichtbar, im Verlaufe der zunehmenden mikroskopischen Trübung nimmt jedoch die Zahl der Teilchen ungemein zu.

Es vollzieht sich also hierbei, makroskopisch sichtbar und ultramikroskopisch besonders deutlich verfolgbar ein gradueller Übergang von wahren Lösungen zu kolloidalen Solen und schließlich zu kolloidalen Gelen.

Es mag schließlich darauf hingewiesen werden, daß die Vorstellung des kontinuierlichen Zusammenhanges von kolloidalen und wahren Lösungen mit den meisten Theorien der Kolloide gut zu vereinbaren ist.

C. A. LOBRY DE BRUYN[4] führte aus, daß Lösungen von Stoffen mit bedeutenden Molekulargrößen unter Umständen ähnliche Eigenschaften äußern können, wie typische kolloidale Sole. Wenn letztere z. B. infolge des Vorhandenseins heterogener Anteile einfallendes Licht seitlich zerstreuen und polarisieren, so vermögen oftmals auch die ersteren infolge der relativ hohen Molekulargröße des gelösten Stoffes eine ähnliche Wirkung hervorzubringen. Es

[1] Z. f. Elektr. **12.** 209—218 1906. — [2] Z. anorg. Ch. **43.** 310—325. 1905 — [3] Nachr. k. Ges. d. Wiss. zu Göttingen. 1906. Heft **2.** 1—16. — [4] Rec. des Trav. chim. Pays-Bas. **19.** 251—58. 1900.

kann nämlich in derartigen wahren Lösungen durch die großen Moleküle des betreffenden gelösten Stoffes ebenfalls eine Art diffuser Lichtzerstreuung hervorgerufen werden, welche derartige Gebilde in ihren optischen Eigenschaften sehr den kolloidalen Lösungen nähert.

G. Quinckes Theorie (p. 156) läßt ohne weiteres einen graduellen Übergang der wahren und kolloidalen Lösungen zu, denn je weniger sich A und B in bezug auf Dichtigkeit, Lichtbrechungsvermögen und Viskosität unterscheiden und je kleiner die Teilchen von A sind — um so ähnlicher wird die kolloidale Lösung einer gewöhnlichen wahren Lösung.

Auch Donnans Theorie trägt der Existenz derartiger Übergänge aufs beste Rechnung (p. 181).

In ausführlicher Weise konnte endlich R. Zsigmondy[1] zeigen, daß speziell Goldlösungen Einzelteilchen der verschiedensten Größenordnungen enthalten (vgl. p. 25); von Zerteilungen mit Teilchen von etwa 60 $\mu\mu$, welche verhältnismäßig rasch absetzen bis zu Lösungen mit Teilchen, die kleiner sind als 6 $\mu\mu$, konnten zahlreiche Zwischenglieder beobachtet werden. Die Größe der zuletzt erwähnten Goldteilchen liegt den Dimensionen der Kristalloidmoleküle sehr nahe, so daß hierdurch das Bestehen eines idealen Grenzfalles einer kolloidalen Lösung, welche nicht größere Diskontinuität aufweist, als eine kristalloide Lösung, in den Bereich der Möglichkeit gerückt ist.

---

[1] „Zur Erkenntnis der Kolloide." p. 124, 143. — „Über Kolloidchemie." Leipzig. 1907. p. 10, 17.

Namenregister.

Sachregister.

Abkürzungen: Hsl. = Hydrosol; Hgl. = Hydrogel; Lsg. = Lösung; Koll. = Kolloid, kolloidal; Herst. = Herstellung. — Verdoppelung des letzten Konsonanten bedeutet Mehrzahl des betr. Wortes, z. B. Hgll. = Hydrogele usw.









